

SÉRIE A. N° 100

N° D'ORDRE :

120

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. MOKGRAGNATZ

1^{re} Thèse. — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU ZINC, DU
NICKEL ET DU COBALT DANS LES TERRES
ARABLES.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, le 28 novembre 1922 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND..... *Président.*

JEAN PERRIN..... } *Examineurs*
BLAISE..... }

ÉDITIONS

DE " LA VIE UNIVERSITAIRE "

13, Quai de Conti, PARIS

—
1922

SÉRIE A. N° 100

N° D'ORDRE :

120⁷¹
49

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. MOKGRAGNATZ

1^{re} Thèse. — RECHERCHES SUR LA PRÉSENCE DU ZINC, DU
NICKEL ET DU COBALT DANS LES TERRES
ARABLES.

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues, le 28 novembre 1922 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND..... Président.

JEAN PERRIN.....)
BLAISE.....) Examineurs.



ÉDITIONS

DE " LA VIE UNIVERSITAIRE "

13, Quai de Conti, PARIS

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire..... P. APPELL.

Professeurs honoraires.
P. PUISEUX.
VELAIN.
BOUSSINESQ.
PRUVOT.

Emile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
Gaston BONNIER...	Botanique.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOUSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER.....	Chimie organique.
JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
AUDoyer.....	Astronomie.
PAINLEVE....	Mécanique analytique et mécanique céleste.
HAUG..	Géologie.
H. LE CHATELIER	Chimie générale.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
Madame P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
Jean PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calcul des variations.
COTTON.....	Physique générale
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
Charles PEREZ.....	Zoologie.
Léon BERTRAND...	Géologie appliquée et géologie régionale.
DANGEARD.....	Botanique (Enseignement P. C. N.).
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
LEDUC.....	Physique théorique et physique céleste.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
MAURAIN.....	Physique du globe.
N.....	Anatomie et physiologie comparée.
HEROUARD.....	Zoologie.
Rémy PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie.
BLAISE.....	Chimie organique.
PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
<i>Secrétaires</i>	Daniel TOMBECK...

A M. le Docteur Emile ROUX,
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Directeur de l'Institut Pasteur

A M. le Professeur Gabriel BERTRAND,
Professeur à la Faculté des Sciences,
Chef de service à l'Institut Pasteur.

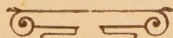
A M. M. JAVILLIER,
Maître de conférences à la Faculté des Sciences.

AVANT-PROPOS

L'idée de ce travail sur la recherche du zinc dans les terres arables, m'a été suggérée par M. Gabriel Bertrand. C'est en cherchant le zinc que le hasard de l'observation nous a conduit, M. Gabriel Bertrand et moi, à reconnaître la présence du nickel et du cobalt dans les terres arables. C'est cette découverte qui m'amena à élargir le champ de mes recherches et à étudier la présence et la répartition du nickel et du cobalt dans le sol.

Avant de commencer l'exposé de ce sujet, je tiens à remercier M. le Professeur Gabriel Bertrand pour l'accueil bienveillant qu'il a bien voulu m'accorder et pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours des deux années que j'ai passé dans son laboratoire.

Je me félicite d'avoir eu un maître aussi éminent pour guider mes recherches, et c'est un devoir bien agréable pour moi de lui témoigner ici ma reconnaissance.



INTRODUCTION

Dans cette introduction je me propose de passer en revue les principales connaissances que nous possédons aujourd'hui sur la composition élémentaire de la matière vivante, et en particulier sur celles des végétaux. Cette composition étant d'ailleurs étroitement liée à celle du sol.

Si nous abandonnons dans une étuve à une température de 100° une plante fraîche, dont nous avons au préalable déterminé le poids, nous constaterons en effectuant des pesées à intervalles réguliers, que son poids diminue progressivement jusqu'à une certaine limite, où il reste constant.

Une pesée effectuée à ce moment nous donnera ce que l'on appelle la matière sèche.

La différence entre le poids de la matière fraîche et celui de la matière sèche, donnera la proportion d'eau contenue dans les tissus du végétal frais.

La teneur en eau des végétaux est extrêmement variable ; elle varie : suivant l'espèce, l'origine et l'organe considéré. Dans les grains elle ne constitue que 6 à 7 0/0 du poids total pour d'autres organes, cette proportion peut atteindre et dépasser 85 0/0 et même 95 0/0.

Si nous prenons maintenant cette plante ainsi desséchée, et

si nous l'incinérons avec toutes les précautions nécessaires, en suivant la marche de la combustion par des pesées consécutives, nous constaterons, comme dans la détermination précédente, une diminution considérable du poids. Suivant la nature de la plante et suivant l'organe incinéré, il disparaît ainsi en général 85 à 95 o/o de la matière sèche.

La partie brûlée est constituée par *les matières organiques* (cellulose, sucres, matières grasses, matières protéiques, etc.) de la plante.

Considérons maintenant quels sont les éléments qui entrent dans la constitution de cette fraction, qui a été détruite par ces deux traitements successifs.

La dessiccation nous a appris que l'eau y entraît pour une grande part, autrement dit de l'hydrogène et de l'oxygène. D'autre part l'incinération nous a révélé la présence de matières organiques constituées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène dans les composés ternaires, tels que: cellulose, sucres, hydrates de carbone, huiles, etc., auxquels s'ajoute l'azote dans les composés tels que l'albumine et les matières protéiques en général, ainsi que du soufre et du phosphore. Donc, en fin de compte, nous avons constaté la présence dans la plante des éléments suivants: hydrogène, oxygène, carbone, azote, soufre, phosphore.

La partie qui a résisté à l'action de la chaleur est composée par les éléments minéraux fixes, et forme ce que l'on appelle *les cendres*. Elle ne constitue que quelques centièmes, tout au plus, de la matière vivante.

Si nous soumettons ces cendres à l'analyse chimique, nous constaterons qu'elles sont formées par un grand nombre de corps simples. Ce nombre est beaucoup plus élevé

que celui des éléments entrant dans la constitution des matières organiques.

Dans ces cendres figurent les métaux et métalloïdes suivants : phosphore à l'état de phosphates, soufre à l'état de sulfates ; potassium, sodium, calcium, magnésium, fer, silicium, chlore.

Mais à côté de ces éléments qui constituent la plus grande fraction des cendres, on en rencontre d'autres qui n'y sont contenus qu'en très petite proportion.

Jusqu'à ces derniers temps on ne s'est guère préoccupé de ces métaux et métalloïdes, qui n'existent dans la plante qu'en très petites quantités .

*
* * *

On savait déjà depuis longtemps que les dix éléments suivants étaient absolument nécessaires au développement de la plante: hydrogène, oxygène, azote, soufre, phosphore, potassium, calcium, magnésium, ainsi que des traces de fer. En effet, si nous prenons une solution contenant tous ces éléments, en proportion convenable, et si nous y encemçons une plante, la plante va se développer normalement, ou à peu près. Mais si au contraire nous supprimons de la solution un quelconque de ces éléments, le développement de la plante ne se fera que d'une façon tout à fait médiocre, presque comme si la solution n'était constituée que par de l'eau pure.

Cette expérience est tout à fait concluante: les 10 éléments cités plus haut sont absolument nécessaires à la nutrition et au développement de la plante.

Ces éléments, absolument indispensables , la plante les emprunte soit à l'atmosphère, soit au sol sur lequel elle

pousse. Mais trouve-t-elle toujours dans ces deux réserves de ces éléments en quantité suffisante? L'atmosphère contient assez de CO_2 pour pourvoir aux besoins de la plante en carbone. Les pluies apportent au sol une provision d'eau suffisante pour les besoins du végétal. Le sol, de son côté, fournira le calcium, le magnésium, le fer et le soufre, qui s'y trouvent généralement en quantité suffisante.

Par contre, la plante éprouvera plus de difficulté pour se procurer le potassium, le sodium, le phosphore nécessaires à son parfait développement, ces éléments n'existant pas toujours dans le sol en quantité suffisante.

C'est pour combler ce déficit que l'on apporte à la terre des engrais.



Nous avons vu qu'à côté de ces dix éléments, il en existe d'autres qu'on ne trouve qu'en très petites quantités. Ces éléments jouent-ils un rôle actif dans le développement et le fonctionnement de la plante? Jusqu'à ces dernières années on avait négligé de solutionner cette question.

Ne se trouverait-on pas plutôt en présence d'éléments entrés accidentellement dans la plante. Il suffit pour cela de les considérer comme étant absorbés par la plante, pour la seule raison qu'ils se trouvent disséminés dans le milieu où poussent les végétaux. Il faut alors admettre que les racines, qui puisent dans le sol les éléments nécessaires à la nutrition de la plante, sont capables d'absorber toutes les substances solubles se trouvant à leur portée.

M. Gabriel Bertrand a mis en évidence de façon remarquable l'importance et le rôle de ces éléments, qu'il a groupés

sous la dénomination d'éléments oligosynergiques (1) ou « d'infiniment petits chimiques (2) ». Cette dénomination rappelle, dans une certaine mesure, la ressemblance qu'il y a entre les ferments et certains corps simples, qui peuvent agir en très petites quantités.

Voyons maintenant quels sont les éléments dont l'analyse chimique nous a révélé la présence.

A côté des dix éléments que nous avons vu être des éléments indispensables pour la plante, il en est d'autres que l'analyse chimique a mis en évidence dans les cendres de tous les végétaux et animaux, et dont on ne doute presque plus qu'ils soient des constituants, si non physiologiques, du moins normaux des êtres vivants. Ces éléments sont : chlore, silicium, sodium, manganèse, zinc.

En fin de compte nous avons donc une quinzaine d'éléments dont on admet, d'une façon générale, la présence constante chez les êtres vivants.

Mais, à part ces 15 éléments, il en est d'autres, dont on a signalé la présence, plus ou moins fréquente. Parmi ceux-ci se rangent le brome et l'iode dont on a d'abord signalé la présence chez les plantes marines, et qui furent ensuite caractérisés dans diverses espèces végétales par Chatin et Bourcet.

Nicklès, Hostmar, Carles, A. Gautier et Clausmann, d'autres encore, ont reconnu la présence du fluor dans les tissus animaux et végétaux. On sait qu'il constitue la partie rigide de l'émail dentaire.

1) Bull. de la Soc. scient. d'Hygiène alim., t. VIII, n° 1, 1920.

2) Congrès intern. de ch. appliq. (Berlin 1903.)

La présence de l'arsenic dans les algues fut reconnue par Tassilly et Leroide. Depuis, la recherche d'arsenic fut l'objet de nombreux travaux. Nous ne citerons que ceux de A. Gautier, Jadin et Astruc et G. Bertrand. Nous devons en particulier à ce dernier une méthode d'analyse des plus précises, qui a permis à son auteur de généraliser la présence de cet élément dans tout le règne végétal et animal.

Parmi les métalloïdes il faut citer le bore, étudié par Jay et plus récemment par G. Bertrand et Agulhon.

Grandeau a trouvé dans la betterave du rubidium et du caesium. Le lithium a été signalé par Bunzen et Kirchhoff, le strontium, par Forchhammer, Bunzen et Kirchhoff, l'aluminium par Berthelot et André, ainsi que par Stoklasa.

Vauquelin, Sarzeau, Grandeau, Duclaux, Lehmann, Guérithault, Maquenne et Demoussy, etc., ont mis le cuivre en évidence. Il constitue le pigment respiratoire des mollusques.

Malaguti, Durocher et Sarzeau ont signalé même la présence de l'argent dans les fucus. Des expériences de Maumené, Pichard, et en particulier de celles de G. Bertrand, en collaboration avec Madame Rosenblatt et Médigrécéanu, il résulte que le manganèse est un constituant normal de toutes les cellules vivantes.

Après Forchhammer, Lechartier et Bellamy, Demarçay qui avaient signalé la présence de zinc dans quelques végétaux, Javillier a établi la présence de cet élément dans la presque totalité des plantes qu'il a analysé et l'a considéré comme un élément normal et physiologique. Les travaux

de Delezenne, de Giagia, de Vladesco etc, ont conduit à étendre cette recherche aux animaux.

Enfin, en employant la méthode spectroscopique Demarcay et tout récemment Cornec, ont caractérisé les corps simples suivants : lithium, glucinium, titane, chrome, cobalt, gallium, germanicum, sélénium, molybdène, argent, étain, antimoine, calcium, tungstène, or, plomb, bismuth, vanadium.

Tous ces éléments jouent-ils un rôle physiologique. Dès maintenant nous pouvons répondre par l'affirmative pour un certain nombre d'entre eux.

Quelles sont les méthodes dont nous disposons pour nous rendre compte du rôle que joue un élément dans le développement du végétal? On les classe en trois catégories: 1° la méthode analytique, dont nous avons vu le rôle; 2° la méthode synthétique et 3° la méthode physiologique.

Ces trois méthodes se complètent mutuellement. La méthode analytique, qui est la première en date, nous a renseigné sur la composition élémentaire de la matière vivante; aux deux autres incombe la tâche de déterminer quels sont entre les éléments que nous révèle l'analyse, ceux qui jouent un rôle actif dans le développement et le fonctionnement des êtres vivants.

La méthode synthétique consiste à cultiver un organisme végétal dans un milieu artificiel de constitution bien déterminée.

Pour les plantes inférieures, on prend un milieu, dont la formule a été donnée par Raulin; voici la composition de

ce milieu :

Eau distillée.....	1.500
Sucre candi.....	70
Acide tartrique.....	4
Nitrate d'ammoniaque.....	4
Phosphate d'ammoniaque.....	0 60
Carbonate de potasse.....	0 60
Carbonate de magnésium.....	0 40
Sulfate d'ammoniaque.....	0 25
Sulfate de fer.....	0 07
Silicate de potasse.....	0 07
Sulfate de zinc.....	0 07

En supprimant, ou en ajoutant les éléments dont on veut étudier l'influence, et en tenant compte du poids correspondant de la récolte, on détermine la valeur de l'élément considéré. C'est ainsi que Raulin a constaté l'influence favorable des petites quantités de zinc sur le développement de l'*aspergillus niger*.

S'il s'agit des plantes supérieures, on peut prendre un des milieux suivants, dans la constitution duquel n'entrent que les éléments minéraux.

Pour 1 litre d'eau	Sachs	Knop	Knop	Detmer	Croue
Nitrate de potassium.....	1,0	—	1,50	—	1,00
Nitrate de chaux.....	—	1,0	—	1,0	—
Sulfate de chaux.....	0,5	—	—	—	0,5
Sulfate de magnésium.....	0,5	0,25	0,50	0,25	0,5
Phosphate de calcium.....	0,5	—	—	—	0,25
Phosphate acide de potasse...	—	0,25	1,00	0,25	—
Phosphate de fer.....	—	—	1,00	—	0,25
Chlorure de sodium.....	0,5	—	—	—	—
Chlorure de fer.....	traces	traces	—	—	—
Chlorure de potassium.....	—	0,12	—	—	—



Les recherches récentes sur l'influence et le rôle que jouent les éléments que l'on ne trouve qu'en très petites quantités chez les êtres vivants, et la conception de la notion des infiniment pètis chimiques, eurent pour point de départ les observations de M. G. Bertrand, sur la laccasse.

En 1893, en étudiant le latex du *Rhus succedanea* du Tonkin, M. G. Bertrand réussit à en isoler, d'une part un corps à fonction phénolique, le *laccol*, d'autre part un ferment soluble, auquel il donna le nom de *laccase*, et dont il démontra le rôle oxydant. En étudiant ensuite de près la composition chimique de la nouvelle diastase, M. G. Bertrand fut frappé par le fait que la laccase contenait une quantité relativement importante de manganèse .

En soumettant une préparation de laccase à la précipitation fractionnée (2), ce savant constata que l'activité oxydante des diverses préparations ainsi obtenues, variait dans le même sens que leur teneur en manganèse. Il n'hésita pas à penser que la laccase devait au manganèse sa propriété d'agir comme fixatrice d'oxygène.

L'étude de l'activité de la laccase extraite de la luzerne vient confirmer pleinement cette hypothèse. Cette diastase ne possède qu'une très faible activité ,et l'analyse de ses cendres montre qu'elle est très pauvre en manganèse. Si à une préparation de laccase de luzerne, peu active ,on ajoute un petite quantité de manganèse, celle-ci acquiert la faculté de transporter une très grande quantité d'oxygène.

1) C. R., t 124, p. 1032 ; 1897.

Pour expliquer le rôle joué par le manganèse dans les phénomènes d'oxydation provoqués par cette diastase, M. G. Bertrand considère qu'elle se comporte comme une combinaison de manganèse et d'un radical acide faible.

M. G. Bertrand a étudié les propriétés oxydantes des différents sels de manganèse, et il a constaté que tous les sels manganeux possèdent, avec une intensité plus ou moins grande, les propriétés générales de la laccase. En comparant l'activité des différents sels de manganèse, il a reconnu que le pouvoir oxydant est d'autant plus fort que l'acide du sel expérimenté est plus faible. Par conséquent, il est tout à fait naturel que la laccase, dont le radical acide est très faible, possède au plus haut point cette propriété.

Les faits, que nous venons de passer en revue, constituent une preuve irréfutable de l'utilité du manganèse dans les phénomènes d'oxydation chez les végétaux. Il est dès lors possible de concevoir que de très petites quantités d'un élément puissent jouer un rôle physiologique important dans le fonctionnement et le développement des êtres vivants.

C'est dans le but de préciser et de confirmer cette hypothèse que M. G. Bertrand, soit en collaboration avec M. Javillier, soit dans des recherches particulières, a étudié l'action du manganèse sur le développement de *Aspergillus niger*. Il a été démontré ainsi que des quantités extraordinairement petites de manganèse sont indispensables au développement de l'*Aspergillus* et, d'autre part, que le manganèse joue un rôle capital dans la production des conidies de cette plante.

M. Javillier (1), reprenant et étendant les expériences de

1) Thèse : Recherche sur la présence et le rôle du zinc chez les végétaux. (Paris 1908.)

Raulin a démontré que le zinc, à des doses d'une petitesse insoupçonnée, favorise d'une façon considérable le développement de l'*Aspergillus niger*.

Dans la suite de ses recherches il a essayé l'action du zinc sur les végétaux supérieurs. C'est ainsi qu'avec le blé il a réussi à augmenter, par l'introduction de quantités convenables de zinc, le poids de récolte d'environ 50 p. 100. Pour faire ces essais, M. Javillier remplissait une série de flacons avec un milieu de culture convenablement choisi. Dans les flacons qui doivent renfermer le zinc on ajoute des quantités convenables de sulfate de zinc. Les quantités de zinc introduites ont varié entre 0 milligr. 05 et 25 milligr. Les résultats les plus favorables se sont manifestés pour des quantités de sulfate de zinc correspondant à environ 10 milligrammes de zinc.

Le maïs se prête encore beaucoup mieux à ces expériences. M. P. Mazé (1) a constaté, au cours d'un ensemble de recherches physiologiques faites avec cette plante, que de petites quantités de zinc sont tout à fait indispensables à sa croissance. En l'absence de cet élément les plantes meurent en peu de jours.

Enfin tout récemment, MM. G. Bertrand et Benzon (2) ont mis en évidence l'action favorable du zinc sur la croissance des souris. Ces auteurs ont opéré avec deux séries de souris de la même portée. A la première ils ont donné des aliments purifiés et entièrement privés de zinc; la seconde série a reçu ces mêmes aliments additionnés d'une quantité convenable

1) Ann. de l'Inst. Pasteur (Janvier 1914).

2) C. R., t. 175; p. 289; 1922.

de zinc (pour 100 grammes d'aliments 0.010 de sulfate de zinc). Ils ont ainsi constaté que la vie des souris nourries avec des aliments contenant du zinc était prolongée de 25 à 50 p. 100.

C'est pour créer une distinction entre les divers constituants de la matière vivante que M. G. Bertrand a proposé de les diviser en *éléments plastiques* et en *éléments catalytiques*. Les éléments plastiques sont ceux qui par leurs association forment les tissus et les squelettes des êtres vivants. Les éléments catalytiques sont, au contraire, les éléments que l'on trouve en très petite quantité , et dont le rôle est en quelque sorte celui de tous les catalyseurs de la chimie, qui est de faciliter et d'accélérer les réactions physico-chimiques. Cette distinction n'est d'ailleurs pas absolue. Il y a des éléments rangés dans la catégorie des éléments plastiques et qui, dans certains cas, peuvent jouer le rôle des éléments catalytiques, dans d'autres cas c'est l'inverse. C'est ainsi que le calcium, élément éminemment plastique, joue le rôle catalytique fondamental dans l'action de la pectase et de la thrombase.

Première Partie

CHAPITRE I

Avant de parler de mes recherches personnelles sur la présence et le dosage du zinc, du cobalt et du nickel dans les terres arables, il est indispensable de rappeler les faits connus jusqu'ici sur les sources et la dissémination de ces éléments dans la nature .

Etant donné que c'est par la décomposition des roches que sont formées les terres arables, nous commencerons par l'étude des roches et des minéraux qui les constituent en général, en insistant sur les éléments qui nous intéressent ici, c'est à dire le zinc, le cobalt et le nickel.

Roches. — Les roches sont des amas plus ou moins homogènes, dont la plus grande partie est constituée par différents minéraux. On distingue les roches par leur mode de formation : roches cristallines (éruptives et stratifiées) et roches sédimentaires, provenant des premières à la suite des différentes actions (chimiques, mécaniques).

Les roches sédimentaires peuvent de plus être formées par l'accumulation de squelettes des êtres vivants. La plupart des roches sont formées essentiellement par de la silice, soit à l'état de silicates, soit à l'état de silice libre. Les roches sont fréquemment divisées par des fentes, plus ou moins profondes, et c'est en général dans ces fentes que s'accumulent les minéraux non silicatés, en formant les gîtes minéraux.

Voici, d'après Clarke, un tableau qui représente la composition globale de l'écorce terrestre :

Oxygène.....	50,02	Chlore.....	0,20
Silicium.....	25,80	Carbone.....	0,18
Aluminium.....	7,30	Phosphore.....	0,11
Fer.....	4,18	Soufre.....	0,11
Calcium.....	3,22	Fluor.....	0,10
Sodium.....	2,36	Baryum.....	0,08
Potassium.....	2,28	Manganèse.....	0,08
Magnésium.....	2,08	Azote.....	0,03
Hydrogène.....	0,95	Strontium.....	0,02
Titane.....	0,43	Autres métaux.....	0,47

On remarquera que sur ce tableau ne figurent que 19 éléments. Tous les autres métaux et métalloïdes que l'on rencontre dans l'écorce terrestre ne forment que la très petite proportion de 0,47 p. 100. Et c'est cette fraction même qui comprend, entre autres, les métaux qui nous intéressent ici en particulier : le zinc, le nickel et le cobalt.

a). *Zinc dans la nature.* — En dehors de ces nombreux minerais le zinc est très répandu dans la nature, tout aussi bien dans le monde inorganique, que dans la matière vivante.

Il existe à l'état de grande dissémination dans la plupart des roches de formation primordiales. Nous devons à Dieulafait (2) une étude complète sur ce sujet. Voici d'ailleurs l'analyse de son travail. Dieulafait a examiné un grand nombre d'échantillons de roches primordiales provenant de différents pays: Canada, Bohême, Suède, France, (il a fait porter son étude sur les roches du Calvados, de la région Lyonnaise et de la Corse). Parmi ces échantillons il y avait de roches différentes : porphyres, granits, gneiss, micaschistes, etc. Pour la majorité de ces échantillons de roches, il a suffi

1) Clarke (F. W.) The Data of geochemistry ; U. S. géol. Survey (Washington 1916).

2) Ann. de Ph. et Ch. 3, 5, t. XXI, p. 256, 1880.

d'une prise d'essai de 50 grammes pour caractériser le zinc. Dans les cas douteux, une prise d'essai de 100 grammes a toujours permis à cet auteur de caractériser le zinc.

Il opérâit de la façon suivante : la roche, pulvérisée, était traitée par l'eau régale, puis par l'ammoniaque en petit excès. Si la roche n'était pas calcaire, la liqueur alcaline était évaporée à sec; dans le cas contraire cette liqueur était soumise à l'action d'hydrogène sulfuré. Le tout était abandonné pendant 24 heures dans un tube à essais. Le liquide était séparé du précipité par siphonage. C'est dans ce précipité qu'il a recherché le zinc. Pour les traces de zinc, il a employé la méthode spectroscopique.

Ce même auteur a recherché et caractérisé le zinc dans les terrains sédimentaires. Continuant ses recherches il a réussi de caractériser le zinc dans l'eau des mers.

b) *Nickel dans la nature*.— Le nickel est considéré comme un métal de profondeurs, amené vers la surface par les silicates primitifs. Il est souvent associé au platine, et on le trouve presque toujours en même temps que le cobalt. C'est un des éléments caractéristiques des météorites.

En ce qui concerne les minéraux de ce métal on pourrait se rapporter aux ouvrages spéciaux (minéralogie de Lapparent; chimie minérale (métaux) de Moissan, etc.).

Tissandier (1) a reconnu que des traces de ce métal se trouvent dans les poussières atmosphériques. J'insisterai un peu sur ce travail, car il peut avoir une relation directe avec mes recherches. Tissandier a recueilli pendant un an, à partir de

1) C. R. 81, p. 567, 1875 et C. R. 82, p. 1116, 1876.

mai 1875, les eaux pluviales dans un récipient en porcelaine; et d'autre part, il a recueilli dans un espace de temps encore plus considérable, les poussières tombées directement de l'air. Il a pu extraire du sédiment des pluies, et des poussières ainsi amassées, 124 milligrammes de corpuscules attirables à l'aimant. Il a reconnu des traces de nickel.

Il divise ces corpuscules en plusieurs groupes, dont une partie est naturellement d'origine terrestre, mais certains de ces particules sont d'origine cosmique. Ces dernières diffèrent des précédentes par leurs dimensions et leurs formes fibreuses, mamelonnées ou sphériques, tandis que les premières sont amorphes, grisâtres, et ont un diamètre plus grand ($1/10$ à $1/20$ de millimètre).

c) *Cobalt dans la nature*.— Le cobalt est, comme le nickel, considéré plutôt comme un élément d'origine profonde. Sa présence en dehors de ses minerais a été signalée par différents auteurs.

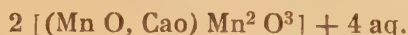
Le duc de Luynes (1) en analysant le grès supérieur du sol de Paris, y a trouvé une certaine quantité de cobalt, atteignant jusqu'à 1 p. 100. A côté du cobalt il a trouvé encore du cuivre, du manganèse et de l'aluminium. Mais il n'y a pas signalé le nickel, bien qu'il soit exceptionnel de trouver un des éléments sans trouver simultanément une certaine quantité de l'autre.

J. Crocq (2) a trouvé dans les sables tertiaires provenant d'une carrière abandonnée de la commune de Woluwe-St-Lambert, des grains de sable recouverts d'un enduit d'oxyde

1) C. R. t. 2 ; p. 221, 1836.

2) Bult. de l'Ac. de Bruxelles (3) 28, 485, 1894.

de fer, de manganèse et de cobalt. Cet enduit répond à la formule :



Il existe en Saxe et en Nouvelle-Calédonie un minerai de cobalt ayant une composition analogue : c'est l'*asbolane*. Le cobalt y semble être apporté par l'infiltration d'eaux qui le contenaient en dissolution.

L'association du cobalt et du nickel. — Le cobalt, en même temps que le nickel, avait été signalé par divers auteurs dans des différentes couches géologiques.

En 1855 le savant danois, Forchhammer (1) a étudié un très grand nombre de roches et de terrains de formations géologiques différentes, en recherchant les éléments que l'on y trouve. Et c'est dans un très petit nombre de cas qu'il a signalé des traces, plus ou moins importantes, de cobalt et de nickel.

De Gouvenain (2) a signalé la présence du cobalt dans certains kaolins provenant du département de l'Allier. La proportion de cobalt dans ces kaolins atteint 1 à 2 p. 100. Il y a trouvé aussi des traces de nickel.

Hartley et Ramages (3) ont analysé un certain nombre d'échantillons de minerais et de métaux communs et ils y ont trouvé, à côté des éléments ordinaires, tels que calcium, sodium, potassium, etc... , un certain nombre d'éléments rares. Voici la liste des métaux dont ils ont reconnu la pré-

1) Pogg. ann. d. Ph. und. chem. : 1855, p. 60.

2) C. R. t. 78 ; p. 1032 ; 1874.

3) Chem. Soc. Journ. 1897 ; t. 71 ; p. 533.

sence dans la plupart des échantillons analysés : sodium, cuivre, argent, potassium, rhubidium, caesium, calcium, strontium, baryum, gallium, indium, thallium, plomb, bismuth, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, lithium, or, cadmium, antimoine, étain, aluminium, et d'autres encore. On voit que dans cette liste figurent le cobalt et le nickel. La caractérisation a été faite par la méthode spectroscopique.

Kraut (1) a caractérisé à l'état de traces le nickel et le cobalt dans les cendres de quelques tourbes, dans les houilles de Bitterfeld, et enfin dans les terrains volcaniques du Vésuve. Pour faire ces recherches l'auteur s'est servi de la méthode de Tschugaeff. Cette méthode est très sensible et permet de caractériser 0 milligr. 001 de nickel. Pour reconnaître la présence du cobalt, Kraut traite la solution filtrée par une solution aqueuse de l'hydrogène sulfuré, ou de sulfhydrate d'ammoniaque. Il se produit dans ces conditions une coloration bleue violette, qui devient rouge foncée.

1) Zeit. f. angew. chem.; t. 19; p. 1795; 1906.

CHAPITRE II

Formation et constitution du sol. — Terre arable. — Le sol est la partie superficielle du globe terrestre. Son aspect est très variable suivant son origine. Les éléments qui le constituent, d'une part des éléments minéraux, provenant de la décomposition des roches, et d'autre part les débris organiques, provenant des végétaux et des animaux morts. La partie la plus superficielle du sol, sur laquelle poussent les plantes, s'appelle la *terre arable*.

Dans quelles conditions et sous quelles influences se fait la décomposition des roches qui vont constituer ensuite les terres arables ? C'est ce que je vais exposer brièvement.

La décomposition des roches sur place peut se faire soit par des voies *purement mécaniques* : ainsi par exemple l'augmentation de volume qui accompagne la congélation de l'eau, présente une force expansive suffisante pour favoriser la désagrégation des roches imprégnées d'eau; soit par voie chimique. Les actions chimiques qui influent le plus sur la décomposition des roches sont :

1° L'oxydation; cette action de l'oxygène sera naturellement d'autant plus avancée, que les fragments de roches sont plus petits;

2° Action du gaz carbonique : le gaz carbonique est comme l'oxygène, un facteur important de la décomposition et de la transformation des roches. C'est ainsi que ce gaz, dissous dans l'eau agit sur les roches, en décomposant les silicates et formant des masses argileuses;

3° Action de l'eau; l'eau qui contient toujours en dissolu-

tion une certaine quantité de gaz joue aussi un rôle important dans la décomposition chimique des roches.

Aux actions provoquées par les agents atmosphériques qui décomposent les roches, soit par voie mécanique, soit par voie chimique, il faut ajouter l'action des végétaux, qui agissent, soit chimiquement, par leurs produits de sécrétion, soit mécaniquement, par action de leurs organes qui s'introduisent dans les moindres fissures. Et cela s'applique aussi bien aux végétaux supérieurs qu'aux végétaux inférieurs, et même aux microorganismes. Parmi ces derniers, les microbes nitrifiants puisent leur provision d'azote dans l'atmosphère même et sont par conséquent susceptibles de se développer sur un milieu purement minéral, que présentent, par exemple, les roches des hautes montagnes. Ces microorganismes agissent non seulement à la surface, mais aussi dans la profondeur de la masse rocheuse.

Terre de transport. — Dans les sols formés sur place il existe une relation de composition et de structure entre la partie superficielle et la roche mère, qui se trouve au dessous. Cependant il est des sols où on ne remarque plus cette relation: le sol a une composition et une structure totalement différente de la roche-mère — ce sont les *terres de transport*. Ces terres ont été transportées de leur emplacement originel soit par des glaciers ou par des torrents. Les glaciers peuvent, en effet, transporter de grands blocs de roches à des distances parfois considérables. Mais au point de vue de la formation des terres de transport, ce qui est surtout important c'est l'action des glaciers et des torrents sur leurs lits : ils pulvérisent les roches et forment ainsi des sables, qui sont

transportées à grandes distances. Après la période glaciaire, est venue une inondation considérable, provenant de la fonte des glaciers et des neiges, et qui a transporté les boues formées de sables et d'argiles provenant de la désagrégation des roches. D'après les travaux de Daubrée, on sait que ces boues ont pu se former, non seulement par l'action des glaciers sur les roches sous jacentes, mais aussi par le choc des roches entre elles au sein de l'eau, pendant le transport.

Naturellement à ces actions mécaniques se surajoutent les actions et les transformations chimiques.

À part ces formations anciennes des terres arables, il faut citer aussi la formation actuelle des terres, formées de limons, transportées par les fleuves et déposées habituellement à l'embouchure, ou pendant les crues à n'importe quel endroit de leur parcours. En général les terres ainsi constituées sont très fertiles.

De la fertilité des sols. — Il y a un grand nombre de facteurs qui déterminent la fertilité d'un sol. Un facteur très important, est la profondeur du sol considéré : plus le sol est profond, plus il est fertile, toutes les autres conditions étant les mêmes. En effet, si le sol est plus profond, et si les racines sont arrêtées par la roche-mère, ne trouvant pas dans la profondeur les éléments nécessaires à leur développement, ils s'étaleront en largeur et par conséquent la quantité de végétaux pouvant vivre sur une étendue déterminée sera moindre.

En second lieu la qualité d'une terre dépend aussi de la roche dont elle provient. Les terres, provenant de la décomposition des roches sur place, sont beaucoup moins fertiles

que les terres dites de transport. En effet, dans ces dernières il a pu se produire des apports nouveaux très favorables à la végétation et qui cependant n'existent pas dans la rochemère de la terre considérée.

Etude du sol — Engrais chimiques et engrais catalytiques.

En général lorsque l'on veut étudier un sol au point de vue de sa culture, on procède à trois sortes d'études : étude physique, étude chimique et enfin étude microbiologique. Ces différentes études d'un sol ont pour but de nous renseigner sur sa valeur au point de vue agricole.

Quand on fait l'étude d'un sol au point de vue de sa composition chimique, on ne se préoccupe guère que d'une douzaine d'éléments constitutifs du sol. Ce sont précisément ceux que l'on considérait jadis comme seuls constituants de la matière végétale, en négligeant les éléments que l'on y trouve en très petites quantités. Et c'est ainsi que, si on trouve qu'un sol est pauvre en tel ou tel élément (potassium, phosphore), pour améliorer les rendements on y ajoute, sous une forme convenable, une certaine quantité de cet élément. C'est la base de la théorie des engrais chimiques.

Mais depuis les travaux de M. G. Bertrand, dont nous avons parlé précédemment, il y a lieu de prendre en considération l'autre groupe des éléments chimiques, qu'on ne trouve, en général, dans la plante qu'en très petites quantités. Ce sont ceux que ce savant a désigné sous le nom d'*éléments catalytiques* ou *oligosynergiques* (1). Nous verrons qu'ils forment la base de ce que M. G. Bertrand a nommé les *engrais catalytiques* (2).

1) Bull. de la Soc. scient. d'Hygiène aliment.

2) VI^e Congrès intern. tenu à Berlin en 1903 et VIII^e Congrès intern. de ch. appliq. tenu à New-York en 1912.

Cette théorie fut le point de départ d'un grand nombre de travaux. Différents expérimentateurs essayèrent divers éléments en vue de déterminer leur rôle comme engrais catalytiques.

Nous rappellerons, à ce sujet, les expériences, si frappantes, de M. G. Bertrand, en collaboration avec M. Thomassin, sur le rôle du manganèse. Ces expériences ont été faites dans les conditions de la grande culture. Ils ont cultivé l'avoine sur un même sol, divisé en deux parcelles : à la première on a ajouté des engrais contenant du manganèse, et à l'autre ces mêmes engrais mais sans addition de manganèse. On a pris à cet effet le sulfate de manganèse, dont on a ajouté 50 kilogrammes par hectare. Les résultats ont été des plus probants : l'action favorable du manganèse était évidente.

Voici d'ailleurs quelques chiffres :

	Parcelle sans Mn.	Parcelle avec Mn.
Poids total de la récolte.....	1.290 Kgr.	1.580 Kgr.
Poids de la récolte à l'hectare.	6.450 »	7.900 »
Poids après battage :	Parcelle sans Mn.	Parcelle avec Mn.
Poids du grain.....	518	608
Poids à l'hectare.....	2.590	3.040
Poids de la paille et des balles (Poids total).....	768	968
Poids de la paille et des balles à l'hectare.....	3.840	4.840

Différence en faveur du manganèse :

Pour l'ensemble de la récolte.....	22,5 p. 100
Pour le grain.....	17,4 p. 100
Pour la paille.....	26,0 p. 100

Des recherches du même ordre ont été faites par Stoklosa en Bohême, Javillier, Agulhon, Boulanger, en France; ensuite Loew et ses élèves: Nagaoka, Sawa. Leurs recherches ont porté sur l'aluminium, le zinc, le bore, le fluor, le baryum, etc.

Stoklosa a, en particulier, essayé l'influence que joue l'aluminium comme engrais catalytique, dans la culture de la betterave. Voici les résultats auxquels il est arrivé :

	I. parcelle	II. parcelle
Poids de l'Al. introduit à l'hectare.	néant	9 kgr.
Poids des racines à l'hectare....	36 200	38 000
Augmentation à l'hectare.....	—	1.800
Poids des feuilles à l'hectare... ..	18 400	20.800
Sucre p. 100 de racine.... .	16,5 %	16,7 %
Sucre total à l'hectare.....	5,973	6,346
Augmentation de sucre à l'hectare.	—	373
Augmentation de sucre p. 100 de témoin.....	—	6,2 %

Ainsi ces études sur les engrais catalytiques, qui ne sont d'ailleurs qu'à leur commencement, permettent déjà de prévoir qu'il y aura désormais lieu de prendre en considération non seulement les éléments que l'on a employés jusqu'ici comme engrais, mais aussi, les éléments catalytiques de la plante. De cette étude, la science, et en particulier l'agriculture, n'auront à tirer que du profit.

CHAPITRE III

a).— *Groupe des métaux auquel appartient le zinc, le nickel et le cobalt.*— Principaux caractères analytiques de ces métaux.

Avant de passer à l'exposé de mes recherches et des méthodes que j'ai employé dans ces recherches, il est bon de rappeler brièvement quelques-uns des caractères analytiques de ces éléments, et en particulier ceux dont nous aurons à nous servir dans la suite de ce travail.

Tous ces métaux appartiennent à la série magnésienne.

Les caractères analytiques essentiels et communs aux trois métaux auxquels nous bornerons notre étude sont:

1° Les sels de zinc, de nickel et de cobalt en solution acidulée par un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré. En solution neutre ils ne sont pas précipités du tout, ou tout au moins ne le sont que partiellement. Mais en solution alcaline ces métaux précipitent complètement à l'état de sulfures. Il en est de même en solution acétique et en présence d'un acétate alcalin. Le sulfure de zinc est blanc, et ceux du nickel et du cobalt sont noirs. Leurs solutions donnent aussi avec le sulfure d'ammonium un précipité de sulfure.

2° Avec l'ammoniaque, le zinc donne un précipité blanc, gélatineux, le nickel un léger précipité verdâtre, les sels de cobalt donnent un précipité bleu. Tous ces précipités sont très solubles dans un excès d'ammoniaque: les sels de zinc donnent une solution incolore, ceux de nickel une solution bleue, les sels de cobalt donnent une solution bleuâtre, passant au jaune brunâtre.

Zinc. — Avec le ferrocyanure de potassium les sels de zinc donnent un précipité blanc caractéristique de ferrocyanure de zinc.

L'oxyde de zinc devient jaune sous l'action de la chaleur, mais redevient blanc par refroidissement.

Nickel. — Avec le ferrocyanure de potassium les sels de nickel donnent un précipité verdâtre. Tschugaeff a étudié une réaction extrêmement sensible des sels de nickel : elle consiste dans la formation d'un précipité rouge écarlate caractéristique, que forment les sels de nickel avec la dimethylglyoxime. Dans la suite nous parlerons en détail de cette réaction.

Cobalt. — Les sels de cobalt donnent avec le nitrite de potassium un précipité cristalin, jaune caractéristique de cobalt-nitrite de potassium.

Avec la solution acétique de nitroso-*B*-naphthol les sels de cobalt donnent, lorsqu'on additionne la solution d'acide chlorhydrique, un précipité rouge caractéristique de cobalt-nitroso-naphthol.

b) *Méthodes de séparation et de dosage du zinc, du nickel et du cobalt.*— Un des premiers problèmes qui se pose quand on veut rechercher et doser gravimétriquement un élément est la séparation de cet élément du mélange où il se trouve avec d'autres corps. Cette séparation n'est pas toujours aisée. Il en est ainsi de la séparation du zinc, du cobalt et du nickel.

Ces trois métaux se trouvent souvent associés, surtout le nickel et le cobalt. D'autre part l'analogie existant entre leurs propriétés chimiques justifie les difficultés que l'on rencontre dans leur séparation et explique l'attrait que cette question a exercé sur un grand nombre d'expérimentateurs. A vrai dire parmi toutes les méthodes proposées il n'y en a pas beaucoup que l'on puisse considérer comme étant tout à fait satisfaisantes.

La séparation du zinc d'avec le nickel et le cobalt. — C'est cette séparation qui m'a d'abord préoccupé personnellement, et j'insisterai un peu sur ce sujet, dont la solution présentait une grande importance pour mes recherches. Faisons remarquer d'abord que la réaction caractéristique des sels de zinc : précipitation par l'hydrogène sulfuré en milieu acétique, avec formation de sulfure de zinc, est gênée par suite de la présence dans la même solution des sels de nickel et de cobalt, qui précipitent, eux aussi, par l'hydrogène sulfuré, en donnant des sulfures noirs, qui masquent la formation du sulfure de zinc blanc. De ce fait la méthode de précipitation du zinc en milieu acétique n'est pas applicable dans le cas où le mélange à analyser contient à la fois le zinc, le nickel et le cobalt. Cette séparation ne serait possible que dans des condi-

tions de concentration bien déterminées, et en absence d'acétates alcalins.

Pour séparer le zinc du nickel on peut prendre au lieu de l'acide acétique, d'autres acides organiques qui empêchent la précipitation du nickel, tout en permettant celle du sulfure de zinc. C'est le cas des acides formique, oxalique, succinique, citrique.

Un autre moyen de séparation du zinc et du nickel, consiste à ajouter au mélange de sels de zinc et de nickel, du cyanure de potassium; si on ajoute alors à la solution du sulfure de potassium, le sulfure de zinc précipité tout seul, le nickel reste dans la solution. On a aussi proposé un certain nombre de procédés électrolytiques pour la séparation de ces métaux.

Quant à la séparation du zinc d'avec le cobalt, on a proposé également de nombreuses méthodes. On peut faire cette séparation de la manière suivante :

On ajoute au liquide du cyanure de potassium et du brome, et on acidule. On fait bouillir, et on précipite par le sulfure de potassium. Je montrerai par ailleurs que l'acide citrique peut servir aussi bien pour la séparation du zinc et du nickel, que pour celle du zinc d'avec le cobalt.

Zimmermann, sépare le zinc des métaux du même groupe de la façon suivante : à la solution, dont il veut séparer le zinc, il ajoute du sulfocyanate d'ammonium, après avoir neutralisé exactement la solution par du carbonate de sodium. Ensuite il chauffe à 70° et fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré: le zinc seul précipite.

J'ai essayé un certain nombre de ces méthodes de séparation, et finalement je me suis arrêté à l'acide citrique, qui

m'a toujours donné de meilleurs résultats. Il empêche en même temps la précipitation du cobalt et du nickel et celle des traces de fer qui pourraient se trouver dans la solution, et qui seraient précipitées partiellement en milieu acétique.

Méthodes de dosage du zinc. — Pour doser le zinc il existe plusieurs méthodes volumétriques et gravimétriques. Pour le dosage volumétrique on a proposé différentes liqueurs titrées; ainsi on fait ce dosage au moyen du sulfure de sodium, du ferrocyanure de potassium, etc.

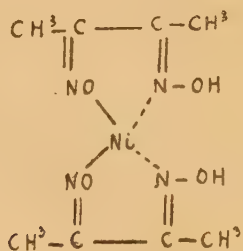
Les dosages gravimétriques sont évidemment préférables au dosages volumétriques. A cet effet on a proposé de doser le zinc à l'état de sulfure, en calcinant les sels en présence du soufre et dans un courant d'hydrogène, de sulfate, de phosphate ou de phosphate ammoniacal. Enfin on peut effectuer le dosage du zinc à l'état d'oxyde. On a proposé aussi un certain nombre de procédés électrolytiques pour le dosage de cet élément.

Dosage du nickel. — Il existe un assez grand nombre de méthodes de dosage du nickel, d'une précision plus ou moins satisfaisante. On peut précipiter quantitativement le nickel sous des formes suivantes :

- 1° D'hydrate de protoxyde, en précipitant par la potasse;
- 2° De sulfure, en employant comme précipitant le sulfure d'ammonium en milieu légèrement alcalin, ou bien l'hydrogène sulfuré en milieu acétique et en présence d'un acétate alcalin ;
- 3° Sous forme de phosphate ammoniaco-nickeux;
- 4° Sous forme d'oxalate.

Une fois le nickel précipité sous une des formes ci-dessus, on le pèse soit à l'état métallique (en réduisant l'oxyde, ou bien en électrolysant la solution), soit à l'état d'oxyde, de sulfate ou enfin, à l'état de pyrophosphate.

Il existe une méthode, relativement récente, pour le dosage du nickel. Elle est basée sur la précipitation du nickel au moyen de la diméthylglyoxime. Ce corps a été préconisé par Tschugaeff (1) comme étant un réactif très sensible du nickel. En effet, si a une solution légèrement ammoniacale de sel de nickel on ajoute de la diméthyl-glyoxime, on voit se former un précipité rouge écarlate caractéristique. La formule de la diméthylglyoxime étant : $\text{CH}^3\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{C}(=\text{N}-\text{OH})-\text{CH}^3$, le sel de nickel répond à la constitution suivante (2) :



Si la proportion de nickel est très faible, la solution devient d'abord jaunâtre, mais au bout d'un certain temps la combinaison de nickel et de diméthylglyoxime commence à se former. La réaction est encore sensible à la dilution de $\frac{1}{400.000}$. La méthode peut servir pour la séparation du nickel et du cobalt, à la condition d'opérer en présence d'ammoniaque.

1) D. chem. gesel. t. 38 ; p. 2520 : 1905.

2) C. R., t. 145 ; p. 679 ; 1907.

En outre, elle permet de reconnaître le nickel en présence du magnésium, du zinc, du cadmium, etc.

C'est Brunk (1) qui a appliqué cette méthode au dosage du nickel. Voici comment il opère : la solution neutre ou faiblement acide, contenant du nickel et éventuellement du cobalt, est additionnée d'un léger excès de diméthylglyoxime, puis d'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution sente faiblement l'ammoniaque. On filtre, on lave et on sèche le précipité à 110°. Sa composition est alors : $C^4 H^{14} N^4 O^4 Ni$; il renferme 20,31 p. 100 de nickel.

Méthodes volumétriques. — A part les méthodes gravimétriques, on a proposé un certain nombre de méthodes volumétriques pour le dosage du nickel. Mais ces méthodes ne sont qu'approximatives. Parmi celles-ci citons celle où l'on effectue le titrage iodométrique de l'hydrate de sesquioxyde de nickel, précipité par le brome et le cyanure de potassium.

Dosage du cobalt.... Pour le cobalt, comme pour le nickel, on a proposé un assez grand nombre de méthodes de dosage, soit gravimétrique, soit volumétriques.

Pour doser le cobalt gravimétriquement on peut le précipiter à l'état d'hydrate de protoxyde, de sulfure, de cobalt-nitrite de potassium et même à l'état de phosphate ammoniac-cobalteux. Une fois le métal précipité sous une des formes précédentes, on le pèse soit à l'état de métal, en réduisant l'oxyde, soit sous forme de sulfate, ou enfin sous la forme de pyrophosphate de cobalt.

1) Chem. Centralbl. t. : 11 ; 1907 : p. 635.

On peut doser le cobalt par la voie électrolytique, en électrolysant, par exemple, le sulfate de cobalt additionné de sulfate d'ammoniaque et d'un grand excès d'ammoniaque.

Les méthodes volumétriques pour le dosage du cobalt sont toutes approximatives. On peut, par exemple, traiter le sel de cobalt par la potasse et l'eau oxygénée. Il se forme du sesquioxyde de cobalt que l'on titre par la méthode iodométrique.

Deuxième Partie

CHAPITRE I

a). — *La présence du zinc dans les terres arables.* — On ne trouve guère d'études systématiques sur la recherche et la répartition du zinc dans les terres arables. Dans cet ordre de recherches il n'y a à citer que le travail de C. Montanari (1), qui s'est livré à un examen qualitatif. Il signale avoir trouvé des traces de zinc dans les sols aux environs de Pavie. Pour effectuer cette recherche et caractériser le zinc, il a employé la réaction microchimique et la réaction colorimétrique de Ganassini (2).

Méthode de recherche et de dosage du zinc dans les terres arables. — Avant de pouvoir doser le zinc par une méthode quelconque il s'agit de le séparer d'abord du mélange complexe où il se trouve. Et c'est à cet effet que la méthode imaginée par MM. Bertrand et Javillier est d'une extrême sensibilité, en même temps que d'une très grande précision.

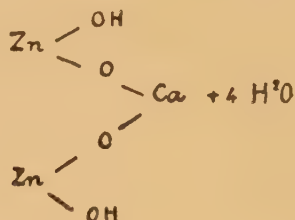
Cette méthode avait eu pour origine une observation de M. G. Bertrand, observation qui date de 1892.

En distillant de l'ammoniaque avec de la soude, dans le but d'obtenir une solution d'ammoniaque pure, M. G. Bertrand a été surpris de voir se former sur les parois du ballon une certaine quantité de cristaux. Par calcination ces cristaux devenaient opaques et de couleur jaune. Par refroidis-

1) Staz. sep. agrar. ital. : 54 ; 11-4 (1921).

2) Chem. Abstr. : 4 ; 2246.

sement ils redevenaient blancs. En soumettant ces cristaux à l'analyse, M. Bertrand y a trouvé de l'eau, de la chaux et de l'oxyde de zinc. C'était les cristaux de zincate de calcium, dont M. Bertrand a déterminé la formule :



Il est probable que le zinc provenait de la lessive de soude. MM. G. Bertrand et Javillier se sont demandés par la suite si la formation de ces cristaux de zincate de calcium ne pourrait servir comme une méthode très sensible pour la recherche et dosage de zinc. Les essais confirmèrent pleinement leurs espérances.

Voici le principe de la méthode : supposons que nous nous trouvions au point de départ en présence d'un mélange de sels en solution chlorydrique. On précipite les métaux précipitables par l'ammoniaque, par un excès de ce réactif. Dans la solution ammoniacale on introduit une quantité de lait de chaux suffisante pour chasser tout l'ammoniaque, et pour former le zincate de calcium. On recueille le zincate de calcium, on le lave avec de l'eau de chaux, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique dilué, on évapore à sec la solution. Le résidu est repris par une solution d'acétate d'ammoniaque à 5 p. 100 et acidulée par de l'acide acétique. Le zinc est précipité du liquide à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène.

ne sulfuré. Le sulfure est transformé en sulfate que l'on pèse.

Après avoir exposé le principe de la méthode, je vais indiquer en détail le mode opératoire tel que je l'ai employé dans la recherche et le dosage du zinc dans les terres arables.

La prise d'essai utilisée pour les dosages est d'environ 50 grammes de terre fine. La terre placée dans une capsule de porcelaine est séchée à l'étuve jusqu'à poids constant. Une fois séchée on la calcine dans un four à moufle, afin de brûler les matières organiques. On s'arrange pour que la température du four ne dépasse pas le rouge naissant, pour éviter une perte de zinc par volatilisation. On arrête l'incinération lorsque le poids de la terre brûlée ne change plus, et après refroidissement on verse dans la capsule de l'acide chlorhydrique concentré en quantité suffisante pour recouvrir complètement la terre. En versant l'acide sur la terre il faut se méfier de l'effervescence, qui est très intense surtout quand on opère avec une terre fortement calcaire. Il arrive dans ce cas que l'effervescence est si vive, que la masse de terre délayée dans de l'acide peut dépasser les bords de la capsule. Aussi est-il prudent de ne verser de l'acide que peu à peu, en n'ajoutant une nouvelle quantité d'acide que lorsque l'effervescence produite par la quantité d'acide introduite précédemment a complètement cessée. Lorsque l'on ne constate plus d'effervescence par l'addition d'acide, on ajoute un léger excès de celui-ci, et on transporte la capsule sur le bain-marie. On évapore presque à sec et on reprend la masse avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré, dilué de son volume d'eau. On remue la masse avec un agitateur en verre et on évapore encore presque à sec .

On reprend la masse par de l'eau distillée chaude, en y ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

On décante sur un filtre. On répète cette opération plusieurs fois, tant que la solution qui passe à travers le filtre présente encore une coloration jaune, coloration due à la présence de fer. Quand on a atteint ce résultat on lave encore le filtre avec de l'eau distillée chaude. On enlève alors le filtre, on le remet dans la capsule, on sèche le tout et porte encore au four à moufle. On porte cette fois-ci la température au rouge, on laisse refroidir et on réattaque le résidu encore une fois par de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore à sec et on reprend par de l'eau distillée, acidulée et chaude, et l'on décante, en répétant plusieurs fois cette opération comme précédemment. On rassemble alors toutes ces solutions et on les verse peu à peu dans une quantité suffisante (1) d'une solution concentrée d'ammoniaque placée au préalable dans une grande fiole conique. Il se fait ainsi un précipité couleur de rouille, gélatineux et volumineux, formé surtout par de l'alumine et de l'hydrate de fer. On ajoute dans la fiole une certaine quantité d'eau oxygénée, qui a pour but de peroxyder le fer et le manganèse. Enfin on y introduit aussi un peu de lait de chaux, pour précipiter les phosphates et éviter leur introduction dans le précipité de zincate. On agite le tout et on laisse déposer. Après un certain temps on décante la liqueur surnageante, et enfin on jette le précipité sur un, ou au besoin sur deux ou même trois filtres, puisque le précipité formé est extrêmement volumineux. Ensuite on lave

1) Pour que tout le zinc passe dans la solution ammoniacale, il est indispensable d'employer un excès de ce réactif.

bien le précipité avec de l'eau ammoniacale, en laissant bien égoutter après chaque lavage. On répète ce lavage une dizaine de fois. On rassemble toutes ces solutions ammoniacales. Elles contiennent tout le zinc et en outre tous les autres corps qui sont solubles dans un excès d'ammoniaque. La solution est versée dans une fiole conique (1). On la porte à l'ébullition, et on y ajoute peu à peu du lait de chaux. On vérifie que tout l'ammoniac est chassé en maintenant dans le col de la fiole une bande de papier tournesol rouge, humectée d'eau distillée. Mais pour s'assurer du dégagement complet de l'ammoniaque, il est préférable d'introduire dans la solution ammoniacale, dès le commencement de l'opération, deux ou trois gouttes d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine. De cette façon la coloration rouge persistante de la solution indique bien qu'il y a un excès de lait de chaux dans la solution, et que par conséquent tout l'ammoniac combiné est déplacé par la chaux et volatilisé. Il est indispensable que tout l'ammoniac de la solution ait disparu, sans quoi le zincate de calcium, étant soluble dans l'ammoniaque, ne pourrait pas se précipiter. Une fois le zincate formé, on laisse refroidir la solution et l'on filtre. On lave le précipité sur le filtre avec de l'eau saturée de chaux. On lave de même la fiole où on a fait le zincate. On dissout le zincate sur le filtre, avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et on recueille la solution acide dans la fiole même où on a fait le zincate. Une fois que le précipité est dissout on lave le filtre avec la même solution d'acide chlorhydrique à 10 p. 100.

1) En général le volume de la solution ammoniacale est plus grand que n'en peut contenir la fiole, et on est obligé de rajouter le reste de la solution au fur et à mesure que la liqueur s'évapore.

La liqueur acide est saturée par l'hydrogène sulfuré. On laisse reposer pendant 12 heures environ et on filtre. On sépare dans ce traitement une petite quantité de cuivre. Le filtre est bien lavé avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et saturée d'hydrogène sulfuré. On transvase la solution dans une capsule de porcelaine et on évapore au bain-marie à siccité. Le résidu est repris par l'eau chaude et la solution est filtrée dans une petite fiole conique. La capsule et le filtre sont bien lavés. La solution rassemblée dans la fiole est d'abord alcalinisée légèrement par quelques gouttes d'ammoniaque (1) et ensuite acidulée franchement avec une solution d'acide citrique à 10 p. 100. La liqueur citrique est saturée par de l'hydrogène sulfuré. Il se forme ainsi un précipité blanc de sulfure de zinc. On laisse déposer pendant 24 heures. Le précipité est ensuite recueilli sur un petit filtre. La fiole, ainsi que le précipité, sont bien lavés avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré. On doit prendre la précaution de recouvrir après chaque addition l'entonnoir avec un verre de montre, pour éviter l'oxydation du sulfure de zinc. Le précipité est dissout sur le filtre avec une solution d'acide sulfurique à 10 p. 100. On recueille la solution dans une capsule en platine, tarée. La liqueur est évaporée au bain-marie; enfin on porte la capsule directement sur une flamme, pour chasser l'excès d'acide sulfurique et obtenir le sulfate de zinc anhydre, que l'on pèse. Le poids de sulfate ainsi trouvé, multiplié par 0.4052 donne le poids correspondant du zinc. Ce

1) Il est indispensable de n'ajouter que très peu d'ammoniaque, juste la quantité nécessaire pour alcaliniser légèrement la solution. En effet, la précipitation du cobalt n'est pas complètement empêchée si la solution citrique renferme beaucoup de citrates alcalins.

résidu doit être complètement soluble dans l'eau. En effet, s'il ne l'était pas, c'est qu'une partie de sulfate de zinc est décomposée et transformée en oxyde .

Pour s'assurer que le résidu est bien constitué par du zinc, on peut le caractériser par les réactions suivantes:

1° Formation du précipité blanc de sulfure, en traitant la solution par l'hydrogène sulfuré;

2° Formation de précipité blanc de ferrocyanure de zinc, en traitant la solution par du ferrocyanure de potassium;

3° Le résidu calciné est jaune à chaud, redevient blanc par refroidissement.

Purification des réactifs. — Il est nécessaire de rappeler que les réactifs employés pour l'exécution de cette méthode ont été soigneusement purifiés de façon à éliminer toutes les causes d'erreurs provenant de la présence dans ceux-ci de petites quantités d'éléments métalliques.

L'eau distillée que j'ai employée dans mes recherches a été redistillée dans le vide, c'est à dire à une basse température, dans un appareil en verre peu attaquable. Dans ces conditions on obtient une eau rigoureusement privée d'éléments minéraux.

L'acide chlorhydrique a été redistillé, en employant pour dissoudre le gaz, de l'eau distillée, purifiée par la méthode indiquée plus haut.

La solution d'ammoniaque de commerce a été, elle aussi, redistillée et le gaz ammoniac recueilli dans de l'eau redistillée.

La chaux a été préparée en décomposant par la chaleur le nitrate de chaux chimiquement pur. Dans ce but on chauffe

au four à moufle le nitrate de chaux placé dans une capsule de platine, en ayant soint d'élever progressivement la température. Dans ces conditions on voit tout d'abord le sel fondre dans son eau de cristallisation et quand celle-ci est disparue, il se resolidifie. A ce moment on élève la température; le sel fond de nouveau. Sous l'action de la chaleur le nitrate de chaux est décomposé en oxyde, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Quand il n'y a plus de dégagement de vapeurs nitreuses et quand la masse est redevenue solide, on élève la température au rouge et on a de cette façon un résidu formé par l'oxyde de calcium. Après le refroidissement on verse dans la capsule de l'eau distillée, qui donne avec la chaux un lait de chaux. On garde ce lait de chaux dans un flacon bien bouché.

Certains auteurs préparent la chaux par la calcination de l'oxalate de chaux. Ce dernier est préparé en précipitant la solution de nitrate de chaux par l'acide oxalique, employé en quantité suffisante pour précipiter toute la chaux de nitrate. Le précipité d'oxalate de chaux est bien lavé et séché dans une étuve à 100°. C'est l'oxalate ainsi préparé que l'on calcine pour avoir de l'oxyde de calcium. On a fait observer que ce moyen est préférable à la calcination directe de nitrate de chaux, parce que dans cette dernière opération, la chaux anhydre produite s'attache si fortement à la capsule, qu'il est difficile de la détacher. Mais si on laisse pendant environ un quart d'heure l'oxyde au contact de l'eau, en ayant soin de recouvrir la capsule avec une plaque en verre, pour éviter la carbonation, tout l'oxyde de lait se transforme en lait de chaux, et il n'est nullement nécessaire de le détacher par un moyen mécanique. Nous avons donc préféré la première métho-

de : calcination directe du nitrate de chaux. En effet le lait de chaux obtenu par la deuxième méthode est toujours carbonaté, ce qui explique la longueur et les difficultés que l'on rencontre, pour chasser complètement l'ammoniac combiné, pendant la formation du zincate.

Modifications de la méthode de G. Bertrand et Javillier.—

D'après l'exposé que je viens de faire on voit que, à part quelques modifications de détails, la principale modification apportée à la méthode Bertrand-Javillier consiste dans le remplacement de l'acide acétique par l'acide citrique pour la précipitation de sulfure de zinc. Ainsi que nous l'avons vu précédemment la formation de sulfure de zinc en milieu acétique est masquée par la présence de certains autres corps du même groupe, tels que le nickel et le cobalt.

C'est cette difficulté qui m'a obligé de rechercher un autre moyen de précipitation du zinc, moyen qui permettrait de séparer ce métal du nickel et du cobalt. L'acide citrique m'a donné, à ce sujet, pleine satisfaction. En effet, cet acide permet de séparer quantitativement non seulement le zinc du nickel, comme l'a démontré Beilstein (1), mais aussi le zinc d'avec le cobalt.

Résultats des analyses.— Une fois en possession d'une méthode précise de dosage, j'ai pu commencer les recherches sur la présence et la répartition du zinc dans les différentes terres arables.

J'ai examiné 78 échantillons de terre. Ces échantillons ont été envoyés, à la demande de M. Gabriel Bertrand, par

1) D. chem. gesel. t. XI ; p. 1715 ; 1878.

les différentes stations agronomiques de France (1). Mes recherches ont porté non seulement sur les terres de différentes provenances, mais aussi sur les échantillons d'une même terre, prélevés à des profondeurs variables.

J'exposerai les résultats des analyses, en les classant par groupes, chacun d'eux correspondant aux différents échantillons de terres provenant d'une même région, mais prélevés dans diverses localités. Comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai pu, pour certaines d'entr'elles, faire porter les analyses sur les prélèvements de sols effectués à différentes profondeurs.

Je donnerai d'abord les indications sur la provenance des échantillons du groupe considéré, ensuite je ferai figurer les résultats des analyses physico-chimiques, et enfin j'exposerai les résultats sur la présence du zinc dans ces échantillons.

1° *Analyse des terres du département de la Seine-Inférieure.*
— Échantillons envoyés par la station agronomique de Rouen.

Ce groupe comprend 20 échantillons différents. Ces échantillons ont été choisis de façon à représenter les formations géologiques principales du département.

Voici les indications sur leur provenance :

1) Qu'il me soit permis d'adresser ici mes remerciements à MM. Astruc, Brioux, Rousseaux, Vincent et Warcollier directeurs des stations agronomiques, qui ont eu l'obligeance de faire prélever ces échantillons et de nous donner tous les renseignements voulus sur la nature et les origines de ces échantillons. Nous leurs devons aussi les données diverses concernant la composition physico-chimique de ces différentes terres.

Numéro d'échantillon	Lieu du prélèvement	Origine du sol	Culture
1	Perriers-sur-Audelle.	Alluvions modernes.	Prairie.
2	Perriers-sur-Audelle.	Alluvions caillouteuses.	Prairie.
3	Heurteauville.	Alluvions tourbeuses de la vallée de la Seine.	Prairie.
4	Heurteauville.	Alluvions anciennes de la vallée de la Seine.	Labour.
5	Harfleur.	Alluvions fluvio-maritime de la baie de Seine.	Labour.
6	Harfleur.	Alluvions fluvio-maritime.	Labour.
7	Jardin de la station agronomique.	Alluvions anciennes	Jardin.
8	Sotheville-les-Rouen.	Gravier ancien des vallées.	Jardin.
9	Hautot-sur-Seine.	Diluvium et argile à silex.	Labour.
10	Sahurs.	Diluvium et argile à silex.	Herbage.
11	Franqueville.	Argile à silex.	Herbage.
12	St-Riquiers-ès-Plains.	Limon des plateaux.	Labour.
13	Jebleron.	Limon des plateaux.	Labour.
14	Manéhonville.	Limon des plateaux.	Labour.
15	Limézy.	Limon des plateaux.	Labour.
16	St-Aubin-Epiney.	Eboulis des pentes et alluvions.	Herbage.
17	Arques-la-Bataille.	Eboulis des pentes du Sénonien.	Labour.
18	Eu.	Eboulis des pentes du Turonien.	Labour.
19	Elbeuf-en-Bray.	Id.	Labour.
20	Ladroc (1) (Corrèze).	Terrain primitif micaschistes.	

(1) Cet échantillon a été envoyé par la station agronomique de Rouen, bien qu'il provienne d'un autre département.

ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUE

Numéros d'ordre	Terre fine %	Cailloux et gravier %	Pour 100 mgr, de terre brute sèche					Eléments assimilables	
			Azote total	Acide phosphorique (P2 O5)	Potasse (K2 O)	Chaux (Ca O)	Carbonate de chaux (Co3 Ca)	P2 O5	K2 O
1	1000	0	2,02	0,92	1,02	11,02	»	0,108	0,039
2	467	533	0,51	0,22	0,10	6,71	»	0,075	0,033
3	997	3	8,46	1,58	2,61	»	213,5	0,082	0,213
4	990	10	1,83	1,14	0,98	»	261,7	0,358	0,366
5	1000	0	2,09	1,30	1,40	»	303,6	0,454	0,572
6	1000	0	1,46	0,98	0,98	»	315,4	0,319	0,365
7	700	300	1,60	4,28	0,57	»	67,4	0,990	0,093
8	900	100	1,57	1,18	0,26	1,86	»	0,880	0,130
9	672	328	1,14	0,62	0,32	0,44	»	0,123	0,078
10	794	206	0,90	0,59	0,54	1,16	»	0,110	0,050
11	876	124	1,63	0,74	0,44	»	2,3	0,024	0,122
12	984	16	1,53	0,98	0,81	3,02	»	0,132	0,125
13	»	»	»	»	»	1,50	»	»	»
14	»	»	»	»	»	»	»	»	»
15	998	2	1,28	1,04	0,92	3,70	»	0,120	0,103
16	864	136	2,67	2,41	0,90	»	207,0	0,730	0,196
17	895	105	1,62	1,53	1,00	»	512,5	0,456	0,208
18	890	110	1,68	2,14	0,66	»	398,5	1,06	0,17
19	887	103	1,88	2,01	1,03	»	244,4	0,544	0,24
20	780	220	1,01	1,29	6,24	1,04	»	0,100	0,255

Les échantillons numéros 13 et 14, pour lesquels l'analyse physico-chimique n'avait pas été faite, proviennent d'une terre de limon dont la composition chimique est sensiblement la même que celle des numéros 12 et 15.

DOSAGES DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité * correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	46,55	4,61	4,2	1,7	36,5
2	48,88	2,35	2,8	1,1	22,4
3	46,93	18,45	6,2	2,5	53,2
4	48,80	4,50	3,2	1,2	24,5
5	48,85	4,82	3,0	1,2	24,5
6	49,95	3,30	2,0	0,8	16,0
7	48,33	7,0	6,3	2,5	52,7
8	49,53	1,97	0,6	0,24	4,8
9	48,81	3,82	3,2	1,2	26,4
10	45,20	2,34	1,8	0,7	15,5
11	47,90	4,42	1,6	0,64	12,5
12	47,49	3,45	2,8	1,1	23,1
13	47,88	2,67	3,4	1,3	27,1
14	45,02	2,55	3,8	1,5	33,3
15	47,35	3,09	4,6	1,8	38,0
16	46,56	5,82	5,2	2,1	45,1
17	42,12	3,96	3,8	1,5	35,6
18	47,23	4,02	4,6	1,8	38,1
19	48,27	5,63	6,4	2,5	51,7
20	49,17	6,5	9,6	3,8	77,2

II. -- ANALYSE DES TERRES DU DÉPARTEMENT DU FINISTÈRE

Echantillons envoyés par la station agronomique de Quimper.

Voici les indications sur la provenance de ces échantillon.

Numéro d'échantillon	Lieu du prélèvement	Origine du sol
1	Gouézec (sol)	Schistes ardoisiers
2	id. (sous-sol)	id.
3	La Forêt-Landerneau	Schistes micacés feldspathique
4	Marais du Treffiagat	Granulite en masse
5	Loctudy	id.
6	Scaer	Schistes micacés
7	Quimperlé	Micaschiste granitique
8	Kebernès	Granulite
9	St-Goulitz	Schistes ardoisiers
10	Ergue-Gaberic	Granulite feuilletée
11	St-Martin-des-Champs	Schistes de St-Lo.
12	Ergue-Gaberic	Granulite feuilletée
13	Plomelin	Micaschiste granitique
14	Peuhars	Granulite
15	St-Pol-de-Léon	Granulite
16	Roscoff	Limons
17	Champs d'expérience de la station	Granulite feuilletée
18	Ploudiry	Schiste et Quartzite de Plongastel
19	Lestremeur	Micaschiste granitique

Voici maintenant la composition chimique de ces échantillons :

Numéro d'échantillon	Pour 1 kgr. de terre fine, séchée à l'air				
	Az	P2 O5	K2 O	Ca O	Mg O
1	3,07	0,92	0,32	0,16	4,66
2	0,68	0,56	0,18	0,87	6,10
3	2,84	0,49	0,99	trace	2,92
4	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—
6	1,81	0,87	0,28	0,80	3,10
7	—	—	—	—	—
8	2,57	0,91	1,46	0,36	1,95
9	4,08	0,87	0,44	néant	1,31
10	2,06	1,08	0,52	néant	1,60
11	4,12	0,55	0,77	0,100	1,56
12	2,68	1,43	0,67	2,55	4,27
13	2,32	1,10	1,36	néant	5,62
14	4,22	1,55	0,83	néant	3,36
15	0,76	1,76	0,67	1,75	1,65
16	1,27	1,38	1,81	3,46	1,90
17	1,69	1,27	0,42	0,24	1,32
18	2,82	0,71	2,44	0,41	1,32
19	2,13	0,85	3,10	1,20	8,04

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en graminées de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	50,07	8,2	6,2	2,5	49,9
2	46,90	3,9	1,5	0,6	12,8
3	43,69	7,11	6,3	2,5	56,9
4	44,45	5,87	3,0	1,2	26,9
5	49,00	9,48	4,4	1,7	34,6
6	42,08	11,40	2,3	0,9	21,3
7	48,97	7,63	1,4	0,5	11,6
8	47,42	2,27	2,4	0,97	20,4
9	44,05	11,37	2,2	0,9	20,4
10	43,55	9,68	5,0	2,0	45,9
11	46,06	10,63	3,6	1,4	30,3
12	48,84	10,72	1,8	0,7	14,3
13	47,34	8,26	4,3	1,7	35,9
14	48,08	10,90	2,4	0,97	20,1
15	48,78	3,71	3,8	1,5	30,7
16	54,31	2,41	2,6	1,0	18,4
17	48,5	6,76	4,4	1,7	35,0
18	48,23	6,48	4,1	1,6	33,1
19	46,2	9,32	4,0	1,6	34,6

III.—ANALYSE DES TERRES DU DÉPARTEMENT DU CALVADOS

Echantillons envoyés par la station agronomique de Caen

Ce groupe comprend seulement 8 échantillons. Tous ces échantillons ont été prélevés dans les différentes communes de la région de Caen.

Voici d'ailleurs des indications sur leur provenance :

N° 1 : Commune de Hermivol-les-Vaux. Arrondissement de Lisieux.

N° 2 : Commune de la Pommeraye. Arrondissement de Falaise.

N° 3 : Commune de Neuville, Arrondissement de Vire.

N° 4 : Commune de Demouville. Arrondissement de Caen.

N° 5 : Commune de Blagny-le-Château. Arrondissement de Pont-l'Évêque.

N° 6 : Commune d'Angouville. — Arrondissement de Falaise.

N° 7 : Commune de Rouvres. Arrondissement de Falaise.

N° 8 : Commune de Meules. Arrondissement de Lisieux.

ANALYSE PHYSIQUE

	Echantillon N° 1			Echantillon N° 2		
	Total	Calcaire	Siliceux	Total	Calcaire	Siliceux
Cailloux et gravier....	605	»	»	317	»	»
Sable grossier.....	171,9	»	171,9	126,3	»	126,3
Sable fin.....	160,0	»	160,0	467,5	»	467,5
Argile.....	25,2	»	»	46,0	»	»
Humus.....	1,0	»	»	2,6	»	»
Débris organiques						
grossiers et fins....	18,4	»	»	30,8	»	»
Indéterminés	18,5	»	»	9,8	»	»
TOTAL.....	1000,0			1000,0		593,8

	Echantillon N° 3			Echantillon N° 4		
	Total	Calcaire	Siliceux	Total	Calcaire	Siliceux
Cailloux et gravier....	66,0	»	174,0	1,3	»	»
Sable grossier.....	177,4	3,4	059,5	350,8	1,3	349,5
Sable fin.....	661,6	2,1	»	522,3	4,5	517,8
Argile.....	58,3	»	»	91,1	»	»
Humus.....	2,7	»	»	1,8	»	»
Débris organiques	31,7					
grossiers et fins....		»	»	22,7	»	»
Indéterminés	2,3	»	»	10,0	»	»
TOTAL.....	1000,0	5,5	833,5	1000,0	5,8	867,5

ANALYSE PHYSIQUE (Suite)

	Echantillon N° 5			Echantillon N° 6		
	Total	Calcaire	Siliceux	Total	Calcaire	Siliceux
Cailloux et gravier...	»	»	»	109	»	»
Sable grossier.....	99,75	1,39	98,36	240,1	4,5	235,6
Sable fin.....	658,32	7,30	651,2	559,9	3,8	556,1
Argile.....	132,10	»	»	42,4	»	»
Humus.....	5,00	»	»	3,0	»	»
Débris organiques grossiers et fins.....	81,00	»	»	35,5	»	»
Indéterminés.....	23,83	»	»	10,1	»	»
TOTAL.....	1000,0	6,69	749,38	1000,0	8,3	791,2

	Echantillon N° 7			Echantillon N° 8		
	Total	Calcaire	Siliceux	Total	Calcaire	Siliceux
Cailloux et gravier..	332,0	»	»	45,0	»	»
Sable grossier.....	177,4	3,0	174,4	69,7	6,5	63,2
Sable fin.....	380,0	3,8	376,2	780,6	12,8	767,8
Argile.....	77,1	»	»	70,7	»	»
Humus.....	2,2	»	»	1,5	»	»
Débris organiques grossiers et fins.....	17,9	»	»	21,3	»	»
Indéterminés.....	13,4	»	»	11,7	»	»
TOTAL.....	1000,0	6,8	550,6	1000,0	19,3	771,0

ANALYSE CHIMIQUE

Numéros d'échantillon	Azote	Acide phosphorique P2 O5	Chaux Ca O	Potasse K2 O
1	0,77	0,77	0,14	1,40
2	1,51	0,65	traces	1,70
3	1,75	0,89	3,06	1,91
4	1,27	1,01	3,63	2,94
5	4,70	0,86	6,40	4,84
6	2,1	1,1	8,80	1,60
7	1,5	0,67	3,80	1,90
8	1,3	0,56	12,10	2,00

Les résultats sont rapportés à 1000 gr. de terre sèche.

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	47,62	5,23	2,3	0,9	18,9
2	48,71	6,46	4,3	1,7	34,9
3	48,45	4,60	2,6	1,0	20,6
4	47,18	3,88	3,0	1,2	25,4
5	44,42	11,30	3,4	1,3	29,2
6	47,69	4,84	3,7	1,4	28,9
7	47,52	5,07	4,1	1,6	33,4
8	48,22	2,90	2,8	1,1	22,8

IV.— ANALYSE DES TERRES DU DÉPARTEMENT DE L'YONNE

*Echantillons envoyés par la station agronomique de l'Yonne
à Auxerre.*

Ce groupe comprend 4 échantillons, prélevés aux environs d'Auxerre, dans des terres en cultures diverses.

On y trouve des échantillons de sol et de sous-sol.

Voici les caractéristiques de ces échantillons :

Numéros 1 et 2 : sol et sous-sol d'un champ situé sur la commune de Charbuy, cultivé les deux dernières années en betteraves, pommes de terre et blé.

Numéros 3 et 4 : sol et sous-sol d'une aspergerie.

Numéros 5 et 6 : Sol et sous-sol d'un sable très léger cultivé en choux-fleurs.

Numéros 7 et 8 : Sable noir (sol et sous-sol) prélevé sur la commune de Charbuy.

Numéros 9 et 10 : Sol et sous-sol d'une terre forte. Prélevé à la ferme du Verger (Commune de Perrigny).

Numéros 11 et 12 : Terre analogue à la précédente, prélevée également à la ferme du Verger.

Numéros 13 14 : Terre à vigne, prélevée dans la vigne de la Chainette.

Tous ces échantillons comprennent : les numéros impairs, le sol de 0 à 20 centimètres de profondeur, les numéros pairs, le sous-sol.

Pour ces échantillons l'analyse physico-chimique n'avait pas été faite.

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	47,24	2,16	2,0	0,8	16,9
2	42,77	1,93	3,0	1,2	28,0
3	44,67	3,15	3,7	1,4	33,3
4	47,57	1,30	2,0	0,8	16,7
5	49,47	3,15	2,6	1,0	22,2
6	55,47	0,34	0,6	0,24	4,3
7	50,61	3,93	1,6	0,64	12,6
8	54,67	0,89	1,8	0,7	12,8
9	23,74	4,00	2,8	1,1	46,3
10	32,79	1,03	3,9	1,5	45,7
11	47,32	5,28	3,4	1,3	27,4
12	43,11	3,40	2,4	0,97	22,5
13	46,15	6,50	2,4	0,97	21,2
14	44,50	1,81	2,2	0,89	20,0

V. — ANALYSE DES TERRES DU DÉPARTEMENT DU GARD

Echantillons envoyés par la station œnologique de Nîmes (Gard)

Ce groupe comprend 17 échantillons, qui représentent les cinq formations géologiques les plus importantes du Gard au point de vue agricole. Ces formations sont : diluvium alpin, alluvions modernes, formation infracretacée (néocœmien), formation eocène (ludien), terrains primitifs (granites désagrégées).

L'examen de ces échantillons présente un intérêt particulier, parce que l'on y trouve des échantillons d'une même terre, mais prélevés à des profondeurs différentes, ce qui permet de se rendre compte sur la répartition du zinc dans le sol, suivant la profondeur.

Ce groupe sera divisé en cinq séries :

La première série comprend les échantillons prélevés aux environs du village Langlade;

La deuxième série, les échantillons provenant des environs de Beauvoisin;

La troisième série, les échantillons des environs de Saint-Chaptes;

La quatrième série, les échantillons d'Aubord;

La cinquième série, les échantillons provenant des environs de Genolhac.

PREMIÈRE SÉRIE (Langlade)

N° d'échantillon	Profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée exprimée en centimètres	Caractéristique des Echantillons
1	0 à 30 cm.	Echantillons de Hauterivien prélevés au sud du village à l'endroit dit « des Cabanes ».
2	30 à 60 cm.	Terrain maigre : vignes en coteaux ; oliviers ; amandiers.
3	10 à 30 cm.	Echantillons de marnes néocomiennes, prélevés derrière le cimetière du village.
4	30 à 60 cm.	Terrain maigre ; oliviers ; céréales.
5	0 à 30 cm.	Echantillons d'alluvions anciennes, prélevés à l'ouest du village, au sud de la ligne de chemin de fer.
6	30 à 60 cm.	Terrain un peu plus fertile : vignes, arbres fruitiers, etc.

ANALYSE PHYSIQUE

Numéro d'échantillon	Cailloux et graviers	Terre fine	Total
1	448	552	1.000
2	792	208	1.000
3	222	778	1.000
4	528	472	1.000
5	537	463	1.000
6	588	412	1.000

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	50,29	8,07	46	1,8	35,7
2	45,09	4,34	3,0	1,2	26,6
3	48,80	5,34	6,2	2,5	51,2
4	48,04	4,28	4,3	1,7	35,3
5	49,11	2,72	3,2	1,2	26,4
6	48,31	2,93	3,4	1,3	26,8

DEUXIÈME SÉRIE (Beauvoisin)

Numéro d'échantillon	Profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée exprimée en centimètres	Caractéristique des Echantillons
1	0 à 30 cm.	Echantillons de cailloutis pliocène (diluvium alpin) prélevés dans une vigne au sud du village. Terrain de bonne fertilité, surtout pour la vigne.
2	30 à 60 cm.	

ANALYSE PHYSIQUE

Numéro d'échantillon	Cailloux et graviers	Terre fine	Total
1	586	414	1 000
2	853	147	1 000

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	49,08	2,60	4,8	1,9	38,7
2	48,78	0,10	4,6	1,8	36,9

TROISIÈME SÉRIE (Ste-Chapte)

Numéro d'échantillon	Profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée exprimée en centimètres	Caractéristique des Echantillons
1	0 à 20	Terre oligocène, prélevée à St-Chaptes. Terrain fertile, profond : toutes cultures.
2	20 à 40	
3	40 à 60	

ANALYSE PHYSIQUE

Numéro d'échantillon	Cailloux et graviers	Terre fine	Total
1	15	985	1.000
2	40	960	1.000
3	72	938	1.000

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	48,38	4,13	7,6	3,0	62,0
2	48,78	2,87	5,6	2,2	45,1
3	46,60	3,42	7,4	2,9	58,4

QUATRIÈME SÉRIE (Aubord)

Numéro d'échantillon	Profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée exprimée en centimètres	Caractéristique des Echantillons
1 2 3	0 à 20 20 à 40 40 à 60	Echantillons d'alluvions modernes, prélevés à la ferme expérimentale d'Aubord. Terrain bonne fertilité : vignes et céréales.

ANALYSE PHYSIQUE

Numéro d'échantillon	Cailloux et graviers	Terre fine	Total
1	11	989	1.000
2	14	986	1.000
3	2	998	1.000

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimée en milligr.	Teneur en zinc par kilog. de terre sèche exprimée en milligr.
1	48,02	4,58	5,7	2,3	47,8
2	48,55	3,21	5,6	2,2	45,3
3	49,50	3,47	5,2	2,1	42,5

CINQUIÈME SÉRIE (Genolhac)

Numéro d'échantillon	Profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée exprimée en centimètres	Caractéristique des Echantillons
1 2 3	0 à 20 20 à 40 40 à 60	Terre granitique, prélevée à Genolhac, dans une prairie. Terrain : granit pourri ; peu fertile : châtaigniers, herbages.

ANALYSE PHYSIQUE

Numéro d'échantillon	Cailloux et graviers	Terre fine	Total
1 2 3	498 524 590	502 476 410	1.000 1.000 1.000

DOSAGE DU ZINC

Numéro d'échantillon	Prise d'essai évaluée en grammes de terre fine séchée à 100°	Teneur en matière organique o/o	Poids de sulfate de zinc trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante en zinc exprimé en milligr.	Teneur en zinc par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1 2 3	49,00 49,09 48,98	5,51 2,68 4,28	10,8 9,0 8,6	4,3 3,6 3,4	87,7 73,3 69,4

Quelles conclusions peut-on tirer des résultats précédents ?

La première est évidemment la présence constante du zinc dans les terres arables.

Le fait que la présence de cet élément dans les terres arables avait échappé jusqu'ici tient probablement à deux causes. Tout d'abord, comme j'ai eu déjà l'occasion de le faire remarquer, jusqu'à ces dernières années, avant les travaux de M. G. Bertrand, on ne s'était guère préoccupé en agriculture de ces métaux, que l'on ne rencontre dans le monde végétal qu'en très petites quantités ; et le zinc appartient à ce groupe.

Une autre raison, non moins importante, était le manque d'une méthode suffisamment sensible et précise pour cette recherche.

Avec la méthode dont je me suis servie, cette étude devenait à la fois rigoureuse et aisée.

D'ailleurs les quantités de zinc que l'on trouve dans le sol sont loin d'être négligeables. En effet, le sol le plus pauvre en zinc, que j'ai rencontré au cours de ce travail, contenait environ 4 milligrammes de zinc par kilo de terre; le plus riche en contenait 87 milligr. 7 par kilogr. de terre.

Les autres chiffres trouvés varient entre ces deux extrêmes.

Pour faire ressortir l'importance de ces chiffres, il faut se rappeler les travaux antérieurs sur l'influence du zinc sur la végétation. Baumann, pour mettre cette influence en évidence, a fait des cultures de végétaux dans les milieux, contenant des quantités variables de zinc.

De ses expériences il conclut que si toutes les plantes végètent en présence d'un milligramme de zinc pour 1.000, l'influence nocive de cet élément se manifeste déjà pour des quantités comprises entre 1 et 5 mgr. pour 1.000 et la dose

de 10 mgr de zinc suffit à empêcher le développement des plantes.

Plus récemment, M. Javillier, dans un travail que nous avons déjà cité, est arrivé à des conclusions analogues. Dans ces expériences, M. Javillier a constaté que, si les petites quantités de zinc, convenablement choisies, peuvent se montrer favorables aux développement des plantes, la toxicité de ce métal commence à se manifester à partir d'une dose correspondant à 10 milligr. de zinc pour 500.

En comparant ces résultats avec les chiffres que j'ai obtenu dans l'analyse des différentes terres, on se rendra compte qu'en général les quantités de zinc que j'ai trouvé dans mes recherches sont supérieures à celles qui correspondent, d'après les auteurs précédemment cités, à la dose toxique de cet élément pour les végétaux. Il est évident que tout le zinc contenu dans les terres arables ne s'y trouve pas à l'état soluble, sans quoi la végétation ne pourrait pas s'y développer. On sait que sur des terrains d'une richesse considérable en zinc, renfermant par exemple des quantités élevées de calamine, croît une végétation luxuriante, constituée, il est vrai, par des plantes particulièrement adaptées, et dites plantes calaminaires.

Il serait intéressant de déterminer sous quelles formes se trouve le zinc dans les terres arables, et d'apprécier quelle en est la partie soluble et assimilable, de se rendre compte s'il est utile d'employer le zinc comme engrais, enfin, dans quelles conditions pourrait-on faire cet emploi.

Les échantillons des trois premiers groupes ont été prélevés à des endroits différents, sans tenir compte de la profondeur à laquelle la prise d'essai avait été effectuée, de sorte que l'on

ne peut pas se baser sur ces expériences pour tirer des conclusions au sujet de la répartition du zinc suivant la profondeur du sol.

Ce n'est qu'en examinant les résultats du quatrième groupe (Auxerre) ,et surtout ceux du cinquième (Gard), que l'on peut essayer de se rendre compte sur cette répartition.

Considérons d'abord les échantillons d'Auxerre. Ils comprennent les sols et les sous-sols correspondants. Les numéros impairs représentent les sols, tandis que les numéros pairs correspondent aux sous-sols.

En examinant maintenant le tableau de dosage du zinc pour ce groupe, on se rendra facilement compte que, dans la plupart des cas ,les numéros impairs, c'est-à-dire les sols, sont plus riches en zinc que les sous-sols.

Considérons maintenant le groupe V, qui est encore plus intéressant.

Là encore la proportion du zinc semble être plus élevée dans la couche la plus superficielle, entre 0 et 30 centimètres. Et dans la plupart des cas cette proportion diminue avec la profondeur.

Cependant dans la troisième série de ce groupe (terres de St-Chaptes) la proportion de zinc diminue d'abord avec la profondeur, puis on observe un accroissement à partir d'une certaine limite. C'est ainsi que l'échantillon numéro 1 de cette série contient 62 milligr. de zinc par kilo de terre; avec la profondeur cette proportion diminue; le numéro 2 (prélevé entre 20 et 40 cent.) n'en contient que 45 milligr. 1. Mais l'échantillon numéro 3, prélevé entre 40 et 60 cent., possède une quantité de zinc répondant à 58 milligr. 4 par kilo de terre.

On remarquera en même temps que la proportion de matières organiques varie dans le même sens, comme s'il y avait une relation entre la teneur du sol en zinc et en matières organiques.

Cette même remarque peut être faite en examinant les autres résultats de ce groupe.

CHAPITRE II

a) *Présence du nickel et du cobalt dans les terres arables.*— Mon travail avait primitivement pour but la recherche et la répartition du zinc dans les terres arables. Dans ce but je voulais me servir de la méthode Bertrand-Javillier, dont j'ai exposé précédemment le principe. La première partie des opérations a marché régulièrement. Mais en évaporant la solution chlorhydrique, dans laquelle on a au préalable précipité le cuivre, j'ai constaté qu'elle prenait une teinte verte. Il restait donc dans la solution autre chose que le zinc et la chaux introduite. En reprenant le résidu sec, suivant la méthode indiquée plus haut, par une solution d'acétate d'ammoniaque, acidulée par de l'acide acétique, et en précipitant par l'hydrogène sulfuré, on obtenait un précipité qui, au lieu d'être d'un blanc pur, était teinté de noir. En conséquence la méthode telle qu'elle était décrite, n'était pas utilisable pour le dosage du zinc.

Pour nous rendre plus facilement compte de la nature des corps qui masquaient la précipitation de sulfure de zinc, M. G. Bertrand et moi, nous avons recommencé l'opération de la même façon, mais avec une quantité plus élevée de terre. De cette façon nous avons constaté que l'on se trouvait en présence du nickel et du cobalt. Voici la marche des opérations qui a été suivie dans ces premiers essais (1).

Environ 1 kgr. de terre sèche, a été calciné en plusieurs fois, dans une capsule de porcelaine et au four à moufle, à la température du rouge naissant, afin de détruire les matières or-

1) G. Bertrand et Mokragnatz : C. R., t. 175 ; p. 112 ; 1922.

ganiques. Le produit de la calcination, rassemblé dans une grande capsule de porcelaine, a été arrosé avec 1 litre d'acide chlorhydrique purifié, et le tout évaporé au bain-marie, presque à sec. On a délayé le résidu de l'évaporation dans 1 litre d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau redistillée; on a chauffé quelques instants, décanté et filtré le liquide. Pour le lavage, on a versé environ trois quarts de litre d'eau pure sur le résidu contenu dans la capsule, et, après délayage et repos, on a décanté et filtré. Ce lavage a été répété une demi-douzaine de fois.

Après concentration, sur le bain-marie, au volume de deux litres, la solution a été versée dans 1 litre de solution d'ammoniaque redistillée. On a filtré sur trois grands filtres. Le précipité a été lavé à fond une demi-douzaine de fois avec de l'eau ammoniacale, en laissant bien égoutter après chaque lavage.

Les liquides ammoniacaux ont été mis à bouillir, avec un lait de chaux, que l'on ajoute peu à peu, jusqu'à expulsion totale de l'ammoniaque. Pour vérifier la présence d'un petit excès de chaux libre on a introduit dans le liquide, au commencement de l'opération quelques gouttes de phtaléine de phénol.

Le précipité est dissous dans un excès convenable d'acide chlorhydrique à 10 p. 100 et cette solution est traitée par l'hydrogène sulfuré, pour séparer le cuivre. Après un repos de 12 heures le liquide filtré est évaporé presque à sec. Le résidu est repris par une solution d'acétate d'ammoniaque à 10 p. 100. On filtre et après avoir acidulé par l'acide acétique on sature à nouveau par l'hydrogène sulfuré.

On a obtenu ainsi un mélange de sulfures, de couleur noire, que l'on a redissous dans l'eau régale. La solution acide a été évaporée à sec, le résidu repris par l'ammoniaque en excès dans le but de séparer les traces de fer. La liqueur ammoniacale a été évaporée à sec, et le résidu chauffé directement, sur une flamme, pour chasser l'ammoniaque et son chlorhydrate.

Le résidu a été redissous dans un peu d'acide chlorhydrique concentré. La solution évaporée et reprise par un peu d'eau, a été neutralisée par quelques gouttes de carbonate de soude, réacidulée par de l'acide acétique et additionnée de nitrite de potassium.

Le précipité jaune cristalin de cobaltonitrite ainsi obtenu a été dissous à chaud, dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. De cette solution on a séparé l'oxyde de cobalt par la potasse.

Le nickel se trouve dans les eaux mères, provenant de la séparation du cobaltonitrite. On le sépare en le précipitant par la potasse.

Les deux précipités d'hydrates de nickel et de cobalt ont été séchés et calcinés. Les oxydes ainsi obtenus ont été pesés.

Un échantillon de 1.100 gr. de terre, provenant de Pantchevo, près de Belgrade a fourni ainsi 0 gr. 004 d'oxyde de cobalt, correspondant à 0 gr. 0028 de métal par kilogramme, et 0.gr. 0194 d'oxyde de nickel, correspondant à 0. gr. 136 de métal par kilogramme .

Un autre échantillon de 840 grammes de terre, provenant du jardin de l'Institut Pasteur, a donné:0.gr.0039 d'oxyde de cobalt, correspondant à 0. gr.0037 de métal par kilogram-

me, et 0. gr.0186 d'oxyde de nickel, c'est à dire 0.0174 de métal par kilo de terre.

*
* * *

Il restait maintenant à faire une étude systématique de la présence du nickel et du cobalt dans diverses terres arables.

Dans ce but il fallait d'abord s'assurer que la méthode de travail qui avait permis de trouver le cobalt et le nickel dans la terre arable, était suffisamment précise. Ceci revenait dans le cas présent à nous rendre compte que la méthode de précipitation par la chaux, qui est une méthode de choix pour le dosage du zinc, était applicable dans de bonnes conditions au dosage du nickel et du cobalt.

Pour mener à bout cette étude systématique on ne pouvait songer à employer, sans modifications la méthode qui nous avait servi précédemment.

La prise d'essai d'un kilogramme rendait les opérations extrêmement laborieuses. D'autre part si on diminuait considérablement la prise d'essai, par exemple en la réduisant, comme pour la recherche du zinc, à 50 grammes de terre, la question se posait de savoir si les quantités respectives de nickel et de cobalt ne seraient pas trop petites pour pouvoir être dosées à l'état d'oxyde et encore moins à l'état métallique.

Le seul examen des pourcentages que nous avons obtenus dans la recherche précédente, nous montre nettement que la séparation et la pesée des quantités aussi infimes d'oxydes ne pouvaient présenter toute la rigueur voulue pour de semblables recherches.

Il fallait alors songer à précipiter le nickel et le cobalt sous forme d'une combinaison complexe, de poids moléculaire élevé, ou substituer à la méthode gravimétrique une méthode volumétrique, voir même colorimétrique.

Je parlerai d'abord des essais que j'ai fait pour m'assurer que la précipitation par la chaux de ces deux métaux est vraiment quantitative et je décrirai ensuite le mode opératoire que j'ai suivi dans l'analyse de la terre.

Purification des sels de nickel et de cobalt. — Les sels de nickel et de cobalt que l'on trouve dans le commerce n'étant pas purs, il m'a fallu d'abord purifier ces sels. Dans ce but, (1) on a dissous environ 250 grammes de chlorure de nickel dans de l'eau distillée.

Sur une fraction de la solution on a effectué la recherche du fer. Après s'être assuré de l'absence de cet élément, le reste de la solution a été acidulé par l'acide chlorhydrique, et saturé par l'hydrogène sulfuré, afin de précipiter les métaux lourds.

La liqueur filtrée a été portée à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, puis on l'a concentré convenablement. La solution concentrée a été additionnée d'un peu d'acide azotique concentré (1 c.c. environ), puis d'un excès de nitrite de potassium, dans le but d'éliminer le cobalt.

Après un repos de 24 heures on filtre, et on lave le filtre avec une solution diluée de nitrite de potassium.

La liqueur filtrée a été additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, puis précipitée par une solution satu-

1) Moissan : chimie minérale (Métaux ; article, nickel).

rée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque. On obtient ainsi un précipité de chlorure de nickel ammoniacal, d'une belle couleur violette. On l'essore sur un filtre de Buchner, et on recueille le précipité, on le délaye dans une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque dans l'ammoniaque et on filtre comme précédemment. Enfin on lave le précipité sur le filtre même, avec la même solution.

Le précipité, après avoir été séché, est chauffé avec précaution au four à moufle, à une basse température, vers 250° environ.

Le précipité qui était primitivement violet devient bleu, puis vert, et finalement le précipité, débarassé ainsi d'ammoniaque, est transformé en chlorure de nickel anhydre de couleur jaune.

*
* *

En ce qui concerne le cobalt, la purification de ses sels a été faite de la façon suivante :

Une certaine quantité d'azotate de cobalt a été dissoute dans l'eau distillée. On s'assure d'abord, comme pour le nickel, de l'absence de fer. Ensuite on précipite les métaux lourds par l'hydrogène sulfuré.

La liqueur filtrée est concentrée au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, de façon que la concentration de la solution soit de 1 à 5 p. 100 en cobalt. On ajoute alors 1 cc. d'acide nitrique concentré, puis un excès de nitrite de potassium. Il se forme ainsi un précipité jaune de cobaltonitrite de potassium.

Quand la liqueur est parfaitement éclaircie, on filtre. Le précipité est lavé avec de l'eau, puis séché à 100°.

Méthode de précipitation par la chaux appliquée au dosage du nickel et du cobalt.— Les méthodes précédemment exposées nous ayant permis d'obtenir des sels de nickel et de cobalt à l'état de pureté, je passe maintenant aux expériences que j'ai faites, dans le but de m'assurer que la précipitation par la chaux du nickel et du cobalt était quantitative, qu'elle pouvait servir de base à une méthode de dosage de ces métaux.

I.- *Expériences avec le nickel*— Une quantité déterminée de chlorure de nickel a été dissoute dans l'eau distillée, de façon que la concentration de la solution soit de 1 milligr. par c.c.

On a opéré sur deux séries, comprenant chacune 4 prises d'essais de quantités différentes. Une des séries était traitée par le lait de chaux et l'autre servait de témoin.

Dans les quatre fioles on a mesuré 5, 25, 50, et 100 cc. de solution titrée de nickel.

Voici maintenant la marche des opérations. Les solutions contenues dans les quatre fioles de la première série ont été diluées chacune à un volume d'environ 200 cc. Après les avoir alcalinisées par l'ammoniaque on y introduit peu à peu du lait de chaux et le tout a été porté à l'ébullition, que l'on maintient tant qu'il se dégage des vapeurs alcalines.

Pour s'assurer que tout l'ammoniac est dégagé, on introduit dans la solution, dès le commencement de l'opération, quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphaléine. La coloration rouge *persistante* de la solution indique qu'elle contient un excès de chaux et que, par consé-

quent, tout l'ammoniac a été chassé. En effet la disparition de la coloration rouge témoigne que la quantité de chaux introduite est insuffisante pour remplacer tout l'ammoniac combiné.

Il se forme pendant ce traitement un précipité de couleur verdâtre et qui contient, à part l'excès de chaux, une combinaison de chaux et de nickel, probablement analogue au zincate de calcium, étudié par M. G. Bertrand.

Ce précipité est recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau de chaux et redissous dans de l'acide chlorhydrique à 10 o/o.

La solution chlorhydrique est saturée par de l'hydrogène sulfuré, pour précipiter les métaux lourds. Après repos on filtre; le filtre est lavé à l'eau distillée acidulée par de l'acide chlorhydrique et saturée d'hydrogène sulfuré.

La solution filtrée est évaporée au bain-marie à siccité. Le résidu est repris par une solution d'acétate d'ammoniaque à 10 o/o, acidulée par de l'acide acétique. On filtre et la liqueur filtrée est saturée d'hydrogène sulfuré. Le nickel précipite à l'état de sulfure.

Ce sulfure est recueilli sur un petit filtre. On le lave bien avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré. Le filtre et le précipité sont séchés à l'étuve à 100° et ensuite calcinés. Les cendres sont dissoutes dans de l'acide chlorhydrique concentré. On évapore à sec pour chasser l'excès d'acide et l'on reprend avec de l'eau distillée.

La solution, contenue dans une fiole, est portée à l'ébullition, en y ajoutant une quantité suffisante d'une solution alcoolique de la diméthylglyoxime à 1 o/o. On retire la fiole du feu et on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque.

Il se forme ainsi un précipité volumineux, rouge écarlate, d'une combinaison de diméthylglyoxime et de nickel dont nous avons parlé dans un des chapitres précédents.

Ce précipité est recueilli sur un creuset de Gooch taré, Une fois le précipité rassemblé dans le creuset de Gooch, on le lave avec de l'eau chaude, ensuite on le sèche à 100° et on le pèse.

Le poids de la combinaison de nickel-diméthyl-glyoxime multiplié par 0,203, donne la quantité correspondante de nickel .

Quant aux liqueurs témoins on en a précipité le nickel directement, en traitant ces solutions avec la solution alcoolique de la diméthylglyoxime.

Voici maintenant les chiffres obtenus avec les deux série :

PREMIÈRE SÉRIE (traitée par le lait de chaux)

Prise d'essai en cent. cube	Quantité théorique du Ni introduit	Poids de la combinaison de nickel-diméthyl-glyoxime trouvé	Poids du nickel retrouvé	%
5	0 gr. 005	0 gr. 0235	0 gr. 0047	94,0
25	0 gr. 025	0 gr. 1172	0 gr. 0238	95,2
50	0 gr. 050	0 gr. 2342	0 gr. 0475	95,0
100	0 gr. 100	0 gr. 4658	0 gr. 0946	94,6

DEUXIÈME SÉRIE (témoin)

5	0 gr. 005	0 gr. 0234	0 gr. 0047	94,0
25	0 gr. 025	0 gr. 1189	0 gr. 0241	96,4
50	0 gr. 050	0 gr. 2348	0 gr. 0476	95,2
100	0 gr. 100	0 gr. 4752	0 gr. 0964	96,4

Le petit écart existant entre les chiffres théoriques et les chiffres trouvés, tient à ce que la solution ne contenait pas exactement 1 milligr. de nickel par centimètre cube. La solution ne contenait réellement que 96,4 o/o de nickel.

On voit donc que la précipitation du nickel par le lait de chaux est bien quantitative, et qu'elle peut très bien servir de base à une méthode de dosage, en observant, dans l'application de cette méthode les mêmes règles que pour le dosage du zinc. Comme pour ce dernier élément cette méthode de dosage sera particulièrement recommandable dans le cas où l'on se trouve en présence de très petites quantités de ce métal, dans un grand volume de liquide.

II.- *Expériences avec le cobalt.*— La méthode que je viens de décrire peut également servir, avec quelques modifications, au dosage du cobalt. Pour établir ce fait voici le mode opératoire qui a été suivi :

Comme dans le cas du nickel, une certaine quantité de sel de cobalt purifié (en l'espèce de cobalto-nitrite de potassium) a été dissoute dans de l'eau distillée, de façon à donner une solution contenant environ 1 milligr. de métal par centimètre cube.

On a opéré sur deux séries. Chacune des séries comprenait deux fioles, contenant des quantités déterminées de métal, une des deux séries servant de témoin. La première partie des opérations est identique à celle que l'on suit dans le cas de dosage du nickel, c'est à dire on alcalinise les solutions avec de l'ammoniaque, et on les fait bouillir en ajoutant peu à peu du lait de chaux jusqu'à la disparition complète de l'ammoniaque.

Le précipité, qui se forme alors, est d'une couleur brune. On le dissout, sur le filtre, avec de l'acide chlorhydrique dilué. Mais une petite partie de ce précipité reste adhérente au filtre et n'est pas soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Pour récupérer cette petite quantité de cobalt, on dessèche le filtre et on le calcine. Le résidu est repris avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après avoir ainsi dissout le précipité, on évapore l'excès d'acide et on reprend avec un peu d'eau distillée. Cette solution est réunie à la première, obtenue par la dissolution sur le filtre du précipité calcique dans l'acide chlorhydrique dilué. Le tout est saturé d'hydrogène sulfuré.

Après repos on filtre et lave le filtre et la fiole avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et saturée d'hydrogène sulfuré.

La solution filtrée est évaporée à sec et le résidu repris avec une solution d'acétate d'ammoniaque à 10 o/o, acidulée par de l'acide acétique.

On filtre et on précipite le cobalt à l'état de sulfure, par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure est lavé à l'eau acidulée avec de l'acide acétique et saturée d'hydrogène sulfuré.

Le filtre et le précipité au lieu d'être séchés et calcinés comme dans le cas de dosage de nickel, sont chauffés dans une capsule en porcelaine avec de l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre le précipité.

Une fois le précipité dissout, on évapore pour chasser l'excès d'acide et on reprend le tout avec de l'eau distillée et on filtre. Dans cette opération on se servait, bien entendu de petits filtres sans cendres.

Dans le cas où l'on opère avec des quantités relativement importantes de cobalt ce mode opératoire est préférable à la calcination. En effet, le résidu obtenu par cette calcination, qui est probablement constitué en grande partie par de l'oxyde salin (Co_3O_4) , est extrêmement difficile à dissoudre, même dans l'eau régale.

Le liquide filtré est concentré, puis versé dans une petite capsule tarée, en y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, pour transformer le chlorure en sulfate.

La solution est évaporée d'abord au bain-marie, on chasse ensuite l'excès d'acide sulfurique, en chauffant la capsule dans un four à moufle, à une basse température, vers 200° , jusqu'à poids constant.

Le poids de sulfate multiplié par 0.38 donne la quantité correspondante de cobalt.

Voici le tableau donnant les résultats des expériences:

PREMIÈRE SÉRIE (Traitement par le lait de chaux)

Prise d'essai en cent. cube	Quantité théorique du cobalt introduit	Poids du sulfate trouvé	Poids du Co retrouvé	%
5	0 gr. 005	0 gr. 0116	0 gr. 0044	88,0
25	0 gr. 025	0 gr. 0599	0 gr. 0227	90,8

DEUXIÈME SÉRIE (Témoin)

5	0 gr. 005	0 gr. 0116	0 gr. 0044	88,0
25	0 gr. 025	0 gr. 0604	0 gr. 0229	91,6

Ces résultats montrent que la précipitation du cobalt par le lait de chaux est, ainsi que celle du nickel, quantitative et peut servir de base pour une méthode de dosage de cet élément.

Cette méthode présente les avantages que nous avons déjà souligné à propos du dosage du zinc et du nickel par une méthode analogue.

b) *Dosage du nickel et du cobalt dans les terres arables.*—

Après avoir ainsi étudié ces méthodes de dosage du nickel et du cobalt, je les ai appliquées au dosage systématique de ces éléments dans les terres arables.

La première partie du traitement des terres est identique à celle qui a été décrite pour le dosage du zinc. Nous avons vu qu'après les traitements successifs, on précipitait finalement le zinc à l'état de sulfure et que cette précipitation s'effectuait particulièrement bien en milieu citrique. C'est dans cette solution citrique débarassée du zinc, que j'ai recherché et dosé le cobalt et le nickel.

Dans ce but la liqueur citrique, saturée d'hydrogène sulfuré, est additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. Il se forme instantanément un précipité noir. En effet, la solution étant saturée d'hydrogène sulfuré, l'introduction d'ammoniaque provoque la formation de sulfhydrate d'ammoniaque et ce dernier précipite le nickel et le cobalt, qui se trouvaient dans la solution. Pour assurer la précipitation complète de ces deux métaux, on ajoute encore à la liqueur quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque.

Après un repos de quelques heures, on recueille le précipité de sulfures sur un petit filtre. On le lave avec de l'eau distillée, contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque,

qui a pour but d'éviter l'oxydation des sulfures. Dans le même but on recouvre toujours l'entonnoir, contenant le filtre, avec un verre de montre. Après avoir bien lavé le précipité et le filtre, on sèche et on calcine.

Le résidu est dissous avec un peu d'acide chlorhydrique, à chaud. On évapore à sec, on reprend avec une goutte d'acide chlorhydrique concentré et quelques gouttes d'eau.

On y ajoute alors un excès d'ammoniaque, dans le but d'éliminer les traces de fer. On filtre et évapore à sec la solution ammoniacale dans une petite capsule en porcelaine (1). Enfin on chasse l'ammoniaque et son chlorhydrate, en chauffant la capsule directement sur une flamme. Le résidu est dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré.

On obtient ainsi une solution d'une couleur verte, plus ou moins foncée, suivant les quantités respectives des métaux qui s'y trouvent, le cobalt et le nickel.

On évapore cette solution pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique et l'on reprend avec de l'eau distillée. La solution, versée dans un tube à essai, est portée à l'ébullition. On l'additionne d'un peu d'une solution alcoolique de la diméthylglyoxime à 10/100 et 2 ou 3 gouttes d'une solution d'ammoniaque.

La combinaison rouge écarlate de nickel-diméthylglyoxime se forme immédiatement.

Dans le cas où la quantité de ce composé était assez importante, je l'ai dosée en le recueillant sur le creuset de Gooch taré et cette combinaison, lavée avec de l'eau chaude, était séchée et pesée.

1) Cette solution ammoniacale est en général brunâtre, ce qui dû à la présence du cobalt en quantité relativement importante.

Mais dans le cas où le précipité de nickel-diméthylglyoxime n'était pas très considérable, j'ai opéré de la manière suivante :

Le précipité est recueilli sur un petit filtre en papier, mouillé. On lave le filtre et le précipité, comme précédemment, avec de l'eau chaude, et on le sèche à 100° .

Quand le précipité est bien sec, on l'introduit, avec le filtre, dans un tube à essai, en y ajoutant quelques centimètres cube de chloroforme. On fait bouillir en maintenant le tube sur une flamme de veilleuse. Le composé rouge de nickel et de la diméthylglyoxime se dissout. Pour éviter l'entraînement de petits filaments de papier, on fait passer cette solution à travers un filtre, mouillé avec du chloroforme.

Le filtre de l'entonnoir, ainsi que le filtre contenu dans le tube sont lavés avec un peu de chloroforme. Les solutions rassemblées sont versées dans une capsule de platine tarée. Le chloroforme est évaporé en maintenant la capsule à une douce température.

On sèche finalement à l'étuve à 100° et on pèse. Le poids obtenu multiplié par 0,203 donne la quantité correspondante de nickel.

Pour doser le cobalt voila comment on procède :

Les liqueurs filtrées et les eaux de lavage, provenant de la séparation de nickel-diméthylglyoxime, sont rassemblées, On les évapore à sec dans une capsule en porcelaine, et le résidu est calciné à une température peu élevée, pour détruire la combinaison organique.

Le résidu est dissous à chaud, avec de l'acide chlorhydrique concentré ; après dissolution complète et évaporation de la liqueur, on reprend le résidu avec le moins possible

d'eau distillée ,et on verse la solution dans un petit tube à essai. On y ajoute une goutte d'une solution de carbonate de soude , pour neutraliser la solution, puis on acidule avec un peu d'acide acétique. Enfin on y ajoute un peu de nitrite de potassium.

Dans la plupart des cas il se forme ainsi instantanément un précipité jaune de cobaltonitrite de potassium. Dans le cas où la quantité de cobalt est moindre, il faut attendre quelques instants, pour voir apparaître le précipité jaune.

On attend 12 heures, pour laisser le précipité bien se déposer. Ce précipité est recueilli sur un tout petit filtre mouillé. Pour le laver on se sert d'une eau saturée de cobaltonitrite. De cette façon on enlève l'excès de nitrite de potassium, tout en laissant intact le précipité de cobaltonitrite. Enfin on lave avec un tout petit peu d'eau, on retire le filtre avec le précipité de l'entonnoir, on le presse entre deux feuilles de papier filtre, afin d'enlever les dernières traces de sels solubles.

Le filtre, avec le précipité, est introduit dans un tube à essai et on le fait bouillir avec quelques centimètres cubes d'eau, le cobaltonitrite de potassium étant soluble dans l'eau bouillante. Une fois le précipité dissous, on verse la solution sur un filtre, afin d'enlever les filaments de papier; d'autre part comme une partie du précipité de cobaltonitrite adhère aux parois du tube où il était formé, il faut avoir soin de récupérer cette petite quantité de sel, en la dissolvant dans l'eau bouillante.

Ces solutions rassemblées sont évaporées dans une toute petite capsule en porcelaine, préalablement tarée.

Le poids trouvé multiplié par 0,130 donne le poids correspondant de cobalt.

La pesée du cobalt à l'état de cobaltonitrite de potassium présente quelques incertitudes. Ainsi, par évaporation le sel peut subir une certaine décomposition; mais cette cause d'erreur est si petite, surtout étant donné la petite quantité de sel que l'on à peser, que ce mode opératoire reste toujours préférable aux dosages volumétriques et colorimétriques.

c) *Résultats des analyses.*— Ainsi que je l'ai exposé précédemment, j'ai dosé le nickel et le cobalt dans les eaux mères de la précipitation du zinc en milieu citrique.

Les dosages ont porté sur 30 échantillons ; 28 de ces échantillons ont été choisis parmi ceux sur lesquels j'avais précédemment dosé le zinc; les deux autres étaient des échantillons nouveaux, l'un provenant d'une terre de Rüdesheim, en Allemagne, et un autre, provenant d'une terre de Roumanie.

Nous avons vu, en outre, que les premières recherches de ces deux métaux ont porté sur une terre provenant du jardin de l'Institut Pasteur, et une autre provenant des environs de Belgrade.

Cette courte énumération suffit à montrer la provenance variée des échantillons de terres, qui ont été soumis à l'analyse, afin d'y rechercher le nickel et le cobalt.

I. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT DE LANGLADE (1)

Numéro d'échantillon	Poids en grammes de terre sèche analysée	Poids de nickel-diméthyl glyoxime trouvé en milligr.	Quantité correspondante de nickel exprimée en milligr.	Teneur en nickel par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.	Poids de cobaltotritrite de potassium trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante de cobalt exprimée en milligr.	Teneur en cobalt par kilogr. de terre sèche exprimée en milligr.
1	50,29	3,8	0,77	15,3	1,2	0,16	3,1
2	45,09	5,0	1,0	24,9	2,8	0,36	7,9
3	48,80	4,4	0,89	18,2	3,2	0,41	8,4
4	48,04	3,6	0,73	15,1	2,3	0,29	6,0
5	49,11	8,8	1,7	34,6	2,6	0,33	6,7
6	48,31	8,8	1,7	35,1	2,4	0,31	6,4

II. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT DE BEAUVOISIN

1	49,08	3,6	0,7	14,0	0,8	0,1	2,0
2	48,78	2,0	0,4	8,0	1,0	0,13	2,6

III. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT DE ST-CHAPTES

1	48,38	2,8	0,56	11,3	1,8	0,23	4,6
2	48,78	5,4	1,0	20,7	1,6	0,20	4,1
3	46,60	3,6	0,7	15,0	2,0	0,26	5,5

(1) Pour les renseignements concernant la provenance et la composition de ces terres, on se rapportera aux indications qui en ont été données à propos du dosage de zinc dans ces mêmes échantillons.

IV. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT D'AUBORD.

Numéro d'échan- tillon	Poids en grammes de terre sèche analysée	Poids de nickel-diméthyl glyoxime trouvé en milligr.	Quantité correspondante de nickel exprimée en milligr.	Teneur en nickel par kilo de terre exprimée en milligr.	Poids de cobaltonitrite de potassium trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante de cobalt exprimée en milligr.	Teneur en cobalt par kilog. de terre sèche exprimée en milligr.
1	48,02	8,8	1,78	37,0	1,8	0,23	4,7
2	48,55	6,2	1,25	25,7	1,6	0,20	4,1
3	49,50	5,6	1,1	22,2	2,0	0,26	5,2

V. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT DE GENOLHAC

1	49,00	4,0	0,8	16,5	0,8	0,10	2,4
2	49,09	5,2	1,0	20,0	0,9	0,11	2,2
3	48,98	6,4	1,2	26,3	1,5	0,19	3,8

VI. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT DE ROUEN

14	45,02	3,0	0,6	13,3	2,0	0,26	5,7
15	47,35	5,0	1,0	21,1	1,2	0,15	3,1
16	46,56	9,0	1,8	38,6	2,4	0,31	6,8
17	42,12	2,8	0,56	13,2	0,2 (1)	0,026	0,6
19	48,27	6,0	1,2	24,8	1,8	0,23	4,7
20	49,17	3,0	0,6	12,2	0,1	0,013	0,26

(1) Dans les quelques cas où la quantité de cobaltonitrite était trop faible pour permettre une pesée directe, on l'a déterminée en la comparant avec les précipités obtenus en précipitant avec du nitrite de potassium des solutions titrées de cobalt.

VII. — ANALYSES DE TERRES PROVENANT DE QUIMPER

Número d'échantillon	Poids en grammes de terre sèche analysée	Poids de nickel-diméthyl glyoxime trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante de nickel exprimée en milligr.	Teneur en nickel par kilo de terre exprimée en milligr.	Poids de cobalt et nitrite de potassium trouvé exprimé en milligr.	Quantité correspondante de cobalt exprimée en milligr.	Teneur en cobalt par kilogramme de terre sèche exprimée en milligr.
10	43,55	1,2	0,24	5,5	0,1	0,013	0,29
18	48,23	4,8	0,97	20,1	2,5	0,32	6,6

VIII. — ANALYSE DES TERRES PROVENANT D'AUXERRE

9	23,74	3,5	0,71	29,9	2,2	0,28	11,7
12	43,11	1,0	0,20	4,7	0,1	0,013	0,3

IX. — ANALYSE DE TERRES PROVENANT DE CAEN

3	48,45	2,9	0,58	11,9	1,6	0,20	4,1
---	-------	-----	------	------	-----	------	-----

X. — ANALYSE DE TERRE PROVENANT D'ALLEMAGNE

1	68,30	6,4	1,29	18,8	1,8	0,23	3,3
---	-------	-----	------	------	-----	------	-----

XI. — ANALYSE DE TERRE PROVENANT DE ROUMANIE

1	70,30	10,2	2,0	28,4	4,5	0,58	8,2
---	-------	------	-----	------	-----	------	-----

Il résulte de ces chiffres que la présence du nickel et du cobalt est constante dans les terres arables. Cette conclusion est d'autant plus justifiée que la présence de ces deux éléments a été constatée non seulement dans les échantillons d'une même région, ou même d'un seul pays, mais dans des échantillons provenant de régions très différentes, voire même des divers pays.

La quantité de ces métaux que l'on trouve dans le sol est faible, mais elle n'est cependant pas négligeable.

Pour le nickel cette quantité, rapportée au kilogramme de terre sèche, s'est trouvée comprise entre 4 milligr. 7 (Auxerre, n° 12) et 38 milligr. 6 (Rouen, n° 16).

Pour le cobalt elle est comprise entre quelques dixièmes de milligrammes et 11 milligr. 7 (Auxerre, n° 9) par kilo de terre sèche.

La quantité de cobalt que l'on trouve dans une terre s'est toujours trouvée être beaucoup plus petite que la quantité de nickel présent dans la même terre.

La proportion de ces deux métaux varie également avec la profondeur. Les résultats que j'ai obtenus sur des terres prélevées à différentes profondeurs ne permettent pas de déduire une règle générale de la répartition de ces deux métaux dans le sol, selon la profondeur : tantôt c'est la partie supérieure qui est la plus riche, tantôt ce sont au contraire les couches inférieures.

CONCLUSIONS

La première conclusion générale que l'on puisse tirer des nombreuses analyses exposées dans ce travail, est que les trois métaux : le zinc, le nickel et le cobalt sont disséminés dans toutes les terres arables.

Si nous comparons les quantités respectives de ces éléments dans les différentes terres, nous nous rendrons facilement compte que de ces trois métaux c'est le zinc qui s'y trouve en plus grandes quantités; puis vient le nickel et enfin le cobalt. En effet, nous avons vu que la plus grande quantité de zinc trouvée était de 88 milligrammes environ par kilo de terre. Pour le nickel, la plus grande proportion a été de 38 milligr. 6, tandis que le chiffre le plus élevé, concernant le cobalt, a été de 11 milligr. 7, par kilogramme de terre .

La proportion de ces trois métaux, contenus dans le sol, est variable suivant la profondeur. Pour le zinc, c'est presque toujours la partie supérieure du sol considéré qui s'est montrée la plus riche. Pour les deux autres, le nickel et le cobalt, la proportion varie encore avec la profondeur, mais cependant on n'observe aucune règle définie dans cette variation.

Une fois que la présence constante de ces métaux dans les terres arables est établie, la question se pose de savoir si ces

métaux entrent comme constituants normaux dans les végétaux qui poussent sur ces terres.

Pour le zinc sa présence comme constituant normal des plantes a été déjà établie. Quant au nickel et au cobalt c'est seulement dans quelques cas isolés que l'on a signalé leur présence dans le monde végétal. Par conséquent il y a là toute une série de recherches à faire (1). Ensuite si la présence de ces métaux comme constituants normaux des plantes est établie, il faudrait encore déterminer s'ils prennent une part active dans la nutrition de ces plantes.

Des seules expériences faites jusqu'ici il résulte que le nickel et le cobalt sont plutôt toxiques pour les plantes (22). Mais ne sommes-nous pas habitués à voir un élément qui, bien que toxique à une dose relativement petite, devient cependant inoffensif et même utile pour la plante à une dose convenablement choisie. Le zinc lui-même avait été considéré, il n'y a pas longtemps, comme étant plutôt nocif pour les plantes, et cependant aujourd'hui, après les travaux de Raulin, de Javillier et de Mazé, nous savons que cet élément est au contraire très favorable au développement des végétaux, aussi bien inférieurs que supérieurs, à condition, bien entendu, d'être employé à dose convenable.

Par conséquent il ne serait pas téméraire de se demander si les deux métaux, le nickel et le cobalt, dont j'ai démontré

1) Pendant la rédaction même de ce travail, et guidés par les recherches précédentes, M. G. Bertrand et moi, nous avons entrepris une étude systématique à ce sujet et nous sommes arrivés à des résultats positifs (v. C. R., t. 175 ; p. 459 ; 1922).

2) Les végétaux supérieurs meurent arrosés avec une solution de sel de nickel contenant 2 milligr. de nickel par litre et quelques millièmes de cobalt suffisent pour tuer les fèves et le maïs (Haselhoff) : Landw. Jahreshb. 22 ; 862 ; 1894).

l'existence normale comme constituants des terres arables, ne sont pas, eux aussi des constituants normaux des êtres vivants, dans le développement desquels ils pourraient jouer un rôle actif .

Ce sont là des recherches qui nous montreraient si ces deux éléments appartiennent au groupe d'éléments que M. G. Bertrand a nommé « infiniment petits chimiques » ou éléments oligosynergiques.

Il y a quelques années on soupçonnait à peine le rôle et l'importance de ces éléments.

Leur étude n'est qu'à son début, mais elle prend chaque jour une importance plus considérable, et il est à prévoir que la connaissance des infiniment petits chimiques est appelée à éclaircir un certain nombre de problèmes de la chimie biologique.

DEUXIÈME THÈSE

— 128 —

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Méthodes de mesure de la concentration
en H + d'une solution aqueuse**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 novembre 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Signé : P. APPELL.

IMPRIMERIE DE LA VIE UNIVERSITAIRE

TABLE DES MATIÈRES

	pages
AVANT-PROPOS.....	5
INTRODUCTION.....	7
PREMIÈRE PARTIE.....	19
CHAPITRE I	
Roches en général.....	19
A. — Zinc dans la nature.....	20
B. — Nickel dans la nature.....	21
C. — Cobalt dans la nature.....	22
CHAPITRE II	
A. — Formation et constitution du sol. — Terre arable. — Terre de transport. — De la fertilité des sols.....	25
B. — Etude du sol. — Engrais chimiques et engrais catalytiques.....	28
CHAPITRE III	
A. — Groupe des métaux auxquels appartiennent le zinc, le nickel et le cobalt. — Principaux caractères de ces métaux.....	32
B. — Méthodes de séparation et de dosage du zinc, du nickel et du cobalt.....	33
DEUXIÈME PARTIE.....	39
CHAPITRE I	
A. — La présence du zinc dans les terres arables. — Méthode Bertrand-Lavillier appliquée au dosage du zinc dans les terres arables.	39
Purification des réactifs.....	45

	pages
Modifications de la méthode de G. Bertrand et Javillier.....	47
B. — Les résultats d'analyses.....	47
I. — Analyse des terres du département de la Seine-Inférieure.....	48
II. — Analyse des terres du département du Finistère.....	52
III. — Analyse des terres du département du Calvados.....	55
IV — Analyse des terres du département de l'Yonne.....	59
V. — Analyse des terres du département du Gard.....	61
Première série (Langlade).....	62
Deuxième série (Beauvoisin).....	64
Troisième série (St-Chartes).....	65
Quatrième série (Aubord).....	66
Cinquième série (Genolhac).....	67
Conclusions.....	68

CHAPITRE II

A. — Présence du nickel et du cobalt dans les terres arables.....	72
Nouvelle méthode de dosage du nickel et du cobalt.....	75
Purification des sels de nickel et de cobalt....	76
Méthode de précipitation par la chaux appliquée au dosage du nickel et du cobalt.....	78
I. — Expériences avec le nickel.....	78
II. — Expériences avec le cobalt.....	81
B. — Dosage du nickel et du cobalt dans les terres arables.....	84
C. — Résultats des analyses.....	89
CONCLUSIONS.....	94

